

工学研究所所報第 36 号目次

巻 頭 言

工学研究所についての雑感…………… 遠藤 信行………… 1

総 説

水に濡れない材料…………… 金 仁華………… 2
熱・換気回路網モデルによる建築環境工学分野での研究開発…………… 奥山 博康………… 5
高密度バイオマスブリケットの着火燃焼特性 ～ バイオマスのエネルギー利用に向けて ～
…………… 伊東 弘行、井田 民男、藤田 修………… 16
次世代機械材料「金属ガラス」の特性と加工…………… 寺島 岳史………… 22
直列型多重暗号の安全性とその応用…………… 藤岡 淳………… 32
効率対ムダ世界におけるカメレオン基準とメジアン・コントロール法…………… 松井 正之………… 40
鋼管部材の簡易な疲労損傷評価方法…………… 大熊 武司、安井 八紀………… 46

共 同 研 究

長方形形状の超伝導ニオブトンネル接合の超伝導電流と
有限電圧電流ステップの 2 次元磁界特性
…………… 中山 明芳、阿部 晋、穴田 哲夫………… 63
持続可能なリーン生産・物流マネジメント
…………… 中島 健一、松丸 正延、松井 正之………… 70
環境調和型物質変換及び新エネルギープロセス創出の基盤となるナノ構造触媒の開発
…………… 引地 史郎、内藤 周弑、吉田 暁弘、中澤 順………… 77
空気電池用電極触媒および高分子電解質膜の開発
…………… 松本 太、田中 学、南部 典稔、岸岡 真也………… 87
カーボンナノチューブ内部の 1 次元的ナノ空間に閉じ込められた水の誘電物性
…………… 松田 和之、相澤 啓仁、真庭 豊………… 95

総合論文

クオンテイルと完備べき等左半環の表現定理…………… 西澤 弘毅、古澤 仁………… 106

随 想

神奈川大学 21 年間の触媒研究…………… 内藤 周弑………… 114
高分子微粒子と 50 年…………… 川口 春馬………… 118

年次報告…………… 122

神奈川大学工学研究所所報執筆規定…………… 127

編集後記…………… 133

CONTENTS

Preface

Impression of Research Institute for Engineering	Nobuyuki ENDOH	1
--	----------------	---

Review

Super-liquid-repelling Materials	Ren-Hua JIN	2
Research and development on the basis of the thermal and air flow network model for building environmental engineering field	Hiroyasu OKUYAMA	5
Ignition and Combustion Characteristics of Highly Densified Biomass Briquette	Hiroyuki ITO Tamio IDA Osamu FUJITA	16
Properties and Processing of Metallic Glass	Takeshi TERAJIMA	22
Sequential Multiple Encryption: Security and Application	Atsushi FUJIOKA	32
A Chameleon's Criteria and Medium Control in Efficiency vs. Muda World	Masayuki MATSUI	40
Simple Method for Evaluating Fatigue damage of Pipe Members	Takeshi OHKUMA Hachinori YASUI	46

Joint Research

Two-dimensional Magnetic Field Characteristics of Superconducting Current and Current Steps at Finite voltage of Niobium junctions	Akiyoshi NAKAYAMA Susumu ABE Tetsuo ANADA	63
Lean manufacturing and logistics management for sustainability	Kenichi NAKASHIMA Masanobu MATSUMARU Masayuki MATSUI	70
Development of Nano-scale Fine Structure Catalysts for Green Chemistry and Novel Energy Processes	Shiro HIKICHI Shuichi NAITO Akihiro YOSHIDA Jun NAKAZAWA	77
Development of Electrocatalyst and Polymer Electrolyte Membrane for Air-Battery	Futoshi MATSUMOTO Manabu TANAKA Noritoshi NANBU Shin-ya KISHIOKA	87
Dielectric Properties of Water Confined Inside Pseudo-one-dimensional Nanoscopic Space of Carbon Nanotubes	Kazuyuki MATSUDA Hirohito AIZAWA Yutaka MANIWA	95

Contribution

Representation Theorems for Quantales and Complete Idempotent Left Semirings	Koki NISHIZAWA Hitoshi FURUSAWA	106
--	---------------------------------	-----

Essay

Study on the Heterogeneous Catalysis for Twenty-one Years at Kanagawa University	Shuichi NAITO	114
My Life of Research Devoted to Polymeric Micro-Particles	Haruma KAWAGUCHI	118

Annual Reports of the Institute	122
---------------------------------	-----

Manuscript Submission Instruction	127
-----------------------------------	-----

Letters from the Editors	133
--------------------------	-----

巻頭言

工学研究所についての雑感

遠藤 信行*

Impression of Research Institute for Engineering

Nobuyuki ENDOH*

今年、神奈川大学は創立 85 年、工学研究所は創設 38 年を迎えました。振り返ると、法律学科に始まる大学創立から 11 年後の 1939 年に機械工、電気工、経営工の工学系 3 学科を開設し、総合大学として歩み始めました。さらに、1967 年に大学院法学研究科、経済学研究科とともに工学研究科を設置し、学生教育だけではなく研究開発に対しても大いなる努力を傾注する大学となりました。工学研究科開設の 8 年後には、工学部ならびに大学院工学研究科と一致協力して最先端の科学技術開発に貢献すべく、本工学研究所を設置しました。本研究所は開設当初から、創造性あふれる優秀なプロジェクト研究に対しては研究資金を援助するという先進的な働きをする組織でした。当時、このような組織は国立大学では散見できませんでしたが、私立大学においてはそれほど多くなかったと思います。このように本研究所は、神奈川大学の「質実剛健・積極進取」の建学の精神をもつ多数の優秀な学部・大学院修了生と、独創的な考えを持った教員・研究員による創造的研究開発のサポートをする研究所として貢献してまいりました。その結果神奈川大学は、文部科学省の私立大学学術研究高度化推進事業の支援による学術フロンティアプロジェクト、ハイテク・リサーチ・センタープロジェクト等の教育研究装置・設備の整備補助を多数獲得することができ、これにより工学系領域の基盤研究所として一層重要性を増してきております。

本研究所が開設された時期は、日本経済の安定発展期に当たり、科学技術に貢献する工学系教育・研究分野への大きな期待がありました。そのため多くの優秀な学生が活気あふれる研究活動を行っていました。本研究所はこのような時期に、大学内における優秀なプロジェクト研究を審査し、これに資金的支援をする先進的な制度を

持っていたため、多くの独創的な開発研究が遂行され、その功績は工学研究所所報に記録されています。

ところで、近年日本の工学系領域の様子を見てみると、本研究所開設当時のような勢いがなくなったように思われます。その一因は、若年人口の急激な減少です。特に失われた 20 年と言われ最近では、理工学の世界に進もうとする若人の数が減ってしまったことにあると考えられます。大学受験者数は 10 数年間で 30 万人以上減少し、研究・製造系企業に就職しようとする青年の割合も減ってしまいました。このため、現在多くの工学系大学教員が「このままで 10 年後の日本は大丈夫か?」という疑問を持ってしまう状態です。さらに、産業構造の変革やエネルギー・環境問題への対応等、従来の学術・技術に基づく知見や手法をベースにした教育・研究だけでは解決できない諸問題にも直面しています。

工学研究領域は、その研究技術開発や開発された製品が国家の存在を左右する重要な基盤分野であり、常に進歩しなければなりません。そこで、Sustainability を維持し、高い Quality of Life を実現するためには、多くの聡明で能動的な若い研究者を育て、かつ、創造的で革新的な研究をすることが必要です。本研究所は学部・大学院と一体となって、このような重要な目標を実現するために大きな働きをすることができると考えます。さらに新しい領域、例えば、水産資源や海底資源の主権的権利を持つ EEZ に着目するような研究分野にも力を入れることも考えられます。インドや中国よりも大きな領域を持っているといわれる広大な EEZ を開発できれば、膨大な天然資源を手に入れることが可能になり、新たな日本を再生できる可能性があります。全世界の人類の幸福に貢献するための先進的な研究開発の推進と、国際感覚に富んだ優秀な学生・研究者を送り出すために、神奈川大学工学研究所で大きな役割を演じてほしいと考えます。

*委員長, 工学研究科
Dean of Graduate School of Engineering



水に濡れない材料

金 仁華*

Super-liquid-repelling Materials

Ren-Hua JIN

1. 超撥水とは

自然界での植物の多くは、水を弾く機能を備えることが多い。よく知られる現象であるが、蓮の葉っぱがその一例である。蓮の葉っぱの上に、水滴を落とすとしよう。水滴はたちまちまるでビー玉のように転がる。なぜかという、水滴の接触角が 150° を越えるからである。なぜ、接触角がこれほど大きくなるのかを知るのが肝要である。実は、キャベツのようなみずみずしい葉っぱでも、その表面では水滴が転がりやすい。バラの花も同様に、大雨の後であろうと花びらの表面は濡れてはならない。植物は水を好む生物であるが、だからといって、水に濡れることを好むわけではなく、水に浸かれぬように、その葉っぱの表面には極めて高い疎水性（超疎水性）構造を備えている。これらには共通の表面構造が存在する。それは、ナノとマイクロサイズが組み合わされた表面凹凸構造であり、その構造中の隙間に空気をたっぷり保持する。いわば、空気を表面に安定に貯めこむことが超撥水の基本的な仕組みである。

水、これは生命維持の基本要素である。しかし、水は時にはおそろしいものへと変貌する。暴雨・洪水など地球気候スケールでの現象はまさにその例である。それよりはるかに小さいスケールの工学材料の世界でも、水はしばしば人々を困らせる。それは錆、カビ、結露、氷結などである。従って、水と無縁なものほど清潔を維持する水はじき表面が求められる。水に濡れない構造は、錆・カビを防ぐことができ、また、表面での水との摩擦力を低下させることができる（省エネルギーでもある）。当然、水を弾く表面では、結露・氷結を防ぐこともできる。

このようなコンセプトを満たす技術が確立できたら、その用途は、日常から最先端領域まで限りなく広がると予想される。ここ 10 年、超撥水表面設計に関する研究

はナノテクノロジーの一つの重要な課題となり、材料化学はもちろん、応用物理学でも関心事になり、欧米アジア諸国での熱い視線を集めた。しかしながら、水を弾く表面というのは、大抵は摩耗性が弱く、衝突・摩耗を伴う用途に結びつけるのは極めて困難である。なぜなら、植物で見られるように、超撥水表面は必ずナノサイズのドメインで構成され、そこに空気が溜められるので、そのナノ構造自体が、機械強度を持つのが困難であるからである。例えとすると、鉄筋は強度が強くても、同じ金属を針のように細くしたら、その金属針は外力で簡単に曲げられてしまう。ナノサイズの表面材料は、材質がどうかを問わず、基本的にその強度は弱くなる。超撥水材料というのは、物質の表面でのナノ設計である以上、その表面の摩耗に対する弱さは不可避的だと認識した上での研究でなければならない。即ち、超撥水という表面設計では、その先進的材料価値を追求するにあたって、材料としての必然的欠点そのものを否定せずに研究課題を抽出する必要がある。

ここでは、超撥水構造を、外部と全く摩擦しない構造物（例えば、管状構造、容器）の内壁などに設計することを考案し、その際、超撥水性機能が何をもたらしたかについて検討した事例を紹介する。

2. ナノ凹凸表面構造の設計法

ナノ凹凸はトップダウンまたはボトムアップの方式で設計できる。ボトムアップ法として、結晶性を有するポリエチレンイミン (sPEI) を駆使したプロセスが開発されている。sPEI は水溶性であるが、 80°C 以上の熱水ではないと溶解しない。その熱水溶液を調製し、それを室温までに冷やすと必ず水分子と水素結合した sPEI の微小繊維のナノ結晶が与えられる。一方、sPEI は、塩基性に

*教授 物質化学科

Professor, Dept. of Mater & Life Chemistry

富んで、極性も強く、基材表面に付着されやすい。この性質を利用することで、sPEI の水溶液を管状の構造物に吸い込み、それを吐き出す。この単純作業により、管状構造物内壁に、緻密な sPEI の吸着膜を形成させる。その吸着膜はやがて sPEI のナノ結晶層に変換される。ここで、ひとつのテンプレート概念を導入する。それは、sPEI の触媒機能を生かすことである。sPEI は塩基性ポリマーのゆえ、アルコキシシランのゾルゲル反応を促進させる有効な触媒である。従って、管状構造物の内壁に形成した sPEI 結晶層をアルコキシシランの水溶液中に浸漬（接触）させると、その結晶層表面にて、

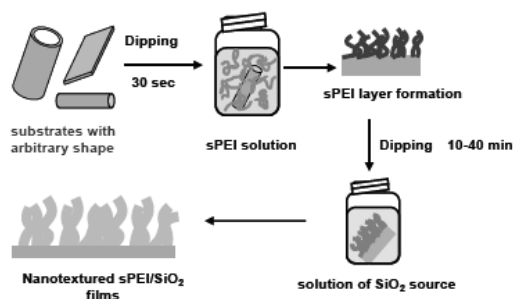


図1. 任意形状の基板にナノシリカ薄膜作製プロセス

アルコキシシランの加水分解と縮合反応が進行し、やがてシリカ膜が析出する。この全過程を図1に示す。第一段階は、sPEI の吸着と結晶化過程、第二段階はsPEI 結晶層膜をシリカソース溶液に浸漬し、シリカ膜を作る過程である。この単純作業により、管状構造物内壁に、シリカからなるナノ構造被覆膜が形成する。図1のプロセスでは、sPEI 吸着際の温度条件、その吸着膜の冷やす条件を多少変えることで、最終的に得られるシリカナノ構造膜を大きく変えることもできる。

図2~図4では、ガラス管の内壁に作製した種々の異なる表面構造を有するシリカ薄膜のSEM（走査型電子顕微鏡）とTEM（透過型電子顕微鏡）写真を示す。図2のSEM イメージから、シリカナノリボンがまるで草葉のように立ち並んだナノ芝状薄膜が観察される。ここでのナノリボンの幅はおおよそ100nm 前後、厚みが20nm 程度である。これらは基材に対し、基本的に垂直的に並び、ナノリボンの間にはナノ・マイクロの隙間が形成する。このような構造膜をN1 とする。

図3のSEM イメージでは、シリカのナノワイヤが横伸び状態で積層した構造である。それを下地に、一定間隔でナノワイヤの凝集により形成したコブが点的に広がっている。この膜を構成する基本構造体であるナノワイヤの太さは30nm 以下である。図3で見られるナノ

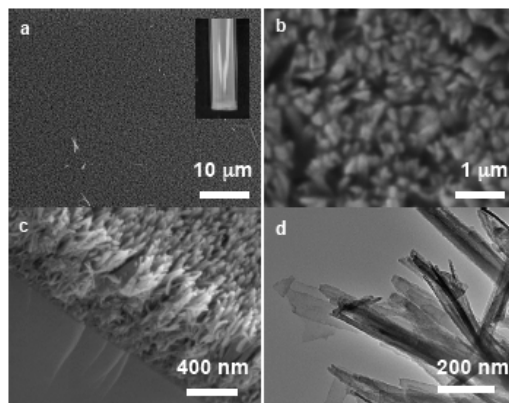


図2. ガラス管内壁N1 膜のSEM(a-c)とTEM(d)写真

構造膜をN2 とする。

さらに、sPEI 結晶層作製におけるsPEI 吸着の条件を変更させることで、図4で観察されたような独特なナノ構造薄膜が合成できる。ここでは、マイクロサイズ幅で数十ナノメートルの厚みのフレーク状構造体が基材表面全体に沿って、緻密に立ち並ぶ。そのシート状構造体の透過型電子顕微鏡（TEM）の観察から、シートは実は外径約15nm、内径が約3-4nm となるナノチューブが数層重なってからなるマットであることが判明された。この構造膜をN3 とする。

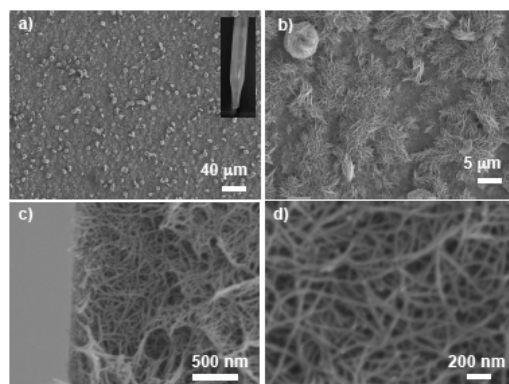


図3. ガラス管内壁N1 膜のSEM 写真

3. ナノ凹凸表面構造の疎水化

上で得た3種類のナノ構造薄膜N1~N3をガラス板上で作製し、その上に水滴を落とすと、水は一瞬で広がりをみせ、膜表面全体が完全に濡れてしまい、水接触角は0°を示す。これは超親水性である。膜はシリカで構成されたので、その表面の極性が強く、表面エネルギーも高い。それに凹凸の毛細管効果も加え、水を弾くというより、水を吸い取る状態になる。水接触角が0°の超親

水性ものは実は容易にその正反対の超撥水に変化できる。なぜなら、その表面張力を低下させれば済む話だからである。シリカという高い表面エネルギーの材質表面に自由エネルギー（表面張力）が低い物質を結合させるのは、至って簡単である。水に溶けない物質を分子吸着させれば良い。

実際、上記ナノ構造膜の表面張力を低下させるため、fN1～fN3 膜を、フッ素が多数結合したポリエチレングリコールの溶液中に浸漬させ、シリカ表面に疎水性のフッ素化合物を結合させた膜 fN1, fN2, fN3 に変えた。これにより、ナノ構造膜は超撥水膜に変身する。これらの膜

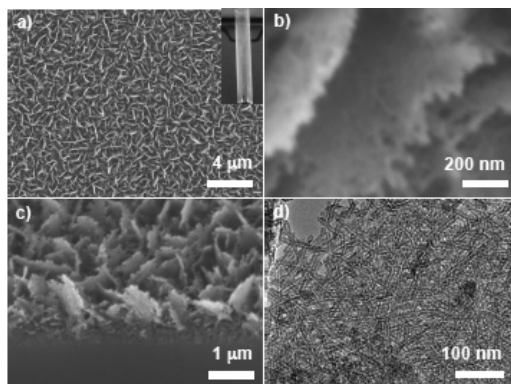


図4. ガラス管内壁fN3 膜のSEM(a-c)とTEM(d)

上での静的水接触角は 180° に近く、その表面に水滴を乗せることすらできない。水の表面張力は 173mN/M 高いので、fN1, fN2, fN3 のようなナノ構造膜では簡単に弾かれる。表面張力が低い液体のはじきを調べるため、水とアルコールが半々混じった混合液（表面張力 23mN/M ）を調製し、その液中に膜を数週間浸ける。それでも、これら膜表面は全く濡れず、乾燥状態を示す。多くの超撥水材料が水をはじいても、エタノールを含む水溶液をはじけないことに比べると、これは強烈なはじき効果である。このことは、流体デバイスへの用途を連想させる。

市販の水性IJ インクの場合、組成は複雑で、一定量の水以外、アルコール類、界面活性剤、顔料・染料などを含む。水性IJ インクをはじける超撥液材料はほとんど知られてない。内壁がfN1, fN2, fN3 のナノ構造膜で被覆されたガラス管を用い、斜めにした管内に水性IJ インキを

数滴落とし、その液滴の流動状態を調べる（図5）。興味深いことに、fN1 膜では、液滴が途中吸着状態となり、流れが止まってしまう。fN2 膜では、液滴は流れて出たが、管内は残液で汚れる。それに比べて、fN3 膜では、すべての液滴が流れて出て、管内の壁面には残液の気配すらない。これは完璧な自己洗浄力である。このことから、シリカナノチューブ集合状態のマットが緻密に立ち並ぶ構造からなるナノ薄膜がもっとも優れた液体はじき機能を有することがわかる。

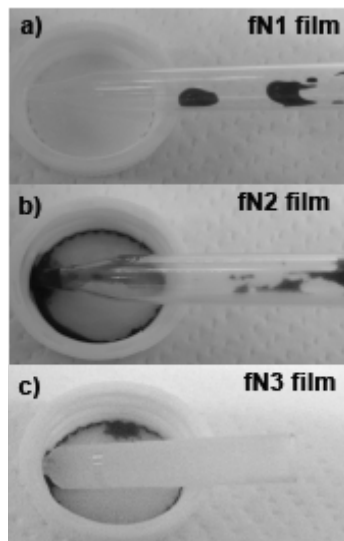


図5. 内壁がfN1～fN3 膜で被覆されたガラス管

4. 終わりに

超撥液材料は、水では都合悪くする種々の家電製品、例えば、テレビ、冷蔵庫、空調、パソコン、プリンターなどの内部構造に応用できる。それだけではない。水を媒体とする液体は、体液、血液、乳液、薬液をはじめ、中には色んな物質が溶解・分散されている。それらを弾くことは相互汚染、感染を防ぐことにも繋がる。医療に関わる種々の器械、細胞培養、診断用キットなどにも用途が広がると考えられる。蓮の葉っぱの啓発から開発される超撥液技術が、いつか水と係る表面科学を一新するかも知れない。



熱・換気回路網モデルによる 建築環境工学分野での研究開発

奥山 博康*

Research and development on the basis of the thermal and air flow network model for building environmental engineering field

Hiroyasu OKUYAMA*

1. はじめに

一般に研究の志向には分析型と統合型があるのではないだろうか。分析型は現象を分類し基本要因に還元して理解に努めるが、統合型は様々に異なって見える現象に共通して存在する原理を追求する。両者は車の両輪の如くどちらも不可欠である。基本要因の深い理解が無ければ要因間を貫く一般原理は得られないし、知見が一般化され統合化されなければ体系は煩雑になり次への発展は難しくなる。ここでは建築環境工学の分野で統合型のモデルによる展開を試みた例を紹介したい。

建築の冷暖房換気においては適切で健康的な建築環境を最小の環境負荷とエネルギーで実現するため、設備だけでなく建築自体の計画が重要である。建築構成部材の熱伝導、蓄熱、熱放射等の熱的性質を巧みに活かし、また温度差換気や風圧換気を活かす空間構成を計画することで、外気温湿度変動、自然換気、太陽熱、蒸発冷却や地中恒温性などの自然エネルギーを利用するのが環境共生建築の基本である。このような建築を検討するためには多層で多数室の建物全体的で微妙な圧力バランスによる空気流動と熱移動を考慮しなければならないので、他分野での分析的伝熱計算モデルとは少し異なり、総合的で体系的なモデルが必要になってくる。ここで紹介するのはこうしたモデルである。

コンピュータ利用の伝熱計算は様々な分野において行われているが、有限要素法や有限体積法あるいは有限差分法がよく用いられていると思われる。ここで紹介するモデルの一つは熱回路網と呼ぶが、それらのモデルを融合し一体的なモデルにすることで実用的なモデル化を可

能とする骨組みでもある。この骨組みとは熱流収支に関する完全連結システムの節点方程式と名付けたものであり、どのような空間的離散化法にも関わらず、また計算対象物の空間次元や形態にもよらず、一般的に成立する特長がある。さらにその一体的なモデルとは連立常微分方程式であるが、システム理論の状態空間方程式の形にしているため、予測計算を行うための安定で厳密な時間積分法を導いたり、システム同定や最適制御理論等を応用する際のメリットもある。

次節の「2.建築伝熱計算の背景」では本モデルを展開する動機となった従来の計算法の問題点等を述べ、「3.熱回路網モデル」では本モデルの発展の経緯を述べる。また空気流動の計算と言えば数値流体解析が良く知られているが、建築分野ではマクロスコピックながら工学的で有用な「4.換気回路網モデル」を紹介する。また予測計算とは逆であり逆探問題とも呼ばれるが、システム同定理論を、熱回路網モデルについて最小二乗法を用いて演繹したので、その展開経緯を「5.熱回路網のシステム同定理論」で述べる。これは様々な測定法の不確かさ評価の改良にも役立つので「6.その他の測定データ分析技術」としても述べる。一方、温度だけでなく湿度も含めて拡張した熱・湿気回路網モデルについて最適制御理論を参考に、ラグランジュ乗数法を適用し、最適の冷・温水の加熱・冷却量と、この時の温・湿度の状態を決定する「7.状態とエネルギー供給の最適化理論」を展開した経緯と理論の意義を述べる。以上の理論のうち予測計算法の開発については「8.シミュレーションプログラムNETS」として紹介する。またシステム同定理論の実用化については、従来の換気測定法がシステム同定という観点が無かったことで多くの問題を抱えていたので、これらを解決した「9.多数室換気測定システム」を実施例

*教授 建築学科
Professor, Dept. of Architecture

と共に紹介する。

2. 建築伝熱計算の背景

コンピュータを利用した建築伝熱計算の歴史を少し振り返れば、本モデル展開の必要性が理解されるかもしれない。それはエネルギー消費量の予測を主目的とした年間の冷暖房負荷計算の必要性から始まっている。熱負荷とは気象条件等の変動に抗して一定の室内温湿度を維持するために必要な室空気の加熱・冷却量のことであり、外壁等を貫流する熱流が主要因となる。従って壁体法線方向の1次元非定常伝熱計算が初期の研究課題とされた。何種類かの材料層から構成される多層壁体の非定常伝熱は実は解析的な解が困難で、何らかの数値的な解法にならざるを得なかった。しかし現在ならば壁体の非定常伝熱モデルとして差分法や有限要素法の離散化モデルを用いそうところ、時系列の熱流応答係数法という計算法が米国暖房冷凍空調工学学会 (ASHRAE) によって1970年頃に提案され、日本もこれにならひ斯界の標準的計算プログラムとして採用され、今日に至っている。この計算法は壁体の外気側の表面温度が三角形パルス状に励起された場合に、室内側への熱流の時系列応答係数を予め計算しておき、これを用いて任意の外気温度変動に対する熱流を算出する。壁体の表面温度と熱流を4端子電極に相似させた Pipes[1]の理論を基として、Mitalas と Stephenson らが時間的に離散的で計算可能な方法[2]を作った。こうしたモデルが導入された背景には、ちょうど制御理論における古典的な伝達関数法があったと思われる。しかし励振と応答で現象をシミュレートできるためには、対象系が線形性と時間的不変性を持つという前提が必要である。窓や雨戸の開け閉めなど伝熱構造の変化が無い事務所建築であればこれらの前提は成り立つが、そうでない住宅の場合等には大きな制約となる。また熱流だけで各部の温度を解かないことによる計算機能上の不十分さもある。こうした問題もあって、差分法や有限体積法のモデルも幾人かの研究者によって傍流的に開発されてきたが、現代制御理論に分類される状態空間法とこれらの領域型のモデルとを関連付けた展開はあまり進展しなかった。またシステム理論に基づく俯瞰的なモデルによれば、予測計算だけではなく、システム同定、最適制御あるいは最適設計といった問題も統一的に認識されるのではないと思われる。

3. 熱回路網モデル

本論で要となる筆者の熱回路網モデルの展開の経緯を述べる。この言葉自体は英語では Thermal Network Model

として国内外で認識されるが、その意味するところは未だ人によって様々である。コンピュータが十分発達していなかった時代に、様々な物理現象を電気回路にアナログイシ実験していた頃から熱回路網という言葉が始まった様である。しかし数値計算機が発達してくると、熱回路網の定式化法は研究者によってまちまちなものとなっていった。例えば Clarke J.A.[3]や Edward F.Sowell[4]によるものもある。筆者の定式化法は計算対象物の形状や空間次元によらず汎用的に成立する特徴がある。筆者の熱回路網モデルの考案は大学院の時代に太陽熱集熱器の計算から始まり、修士論文に向けて1974年頃に始まった。こうした伝熱系では、伝導、表面伝達、対流や放射など様々な伝熱形態が存在する。これら全てを同じパラメータの熱コンダクタンス c_{ij} で表現した Wisconsin 大学の太陽エネルギー研究所によるモデル[5]が、汎用的な熱流収支の節点方程式を工夫する上で参考になったが、全体の連立常微分方程式の定式化法と解法に関しては改良が必要だった。本熱回路網の基本方程式は表1の(1)式に示すように、節点での熱流収支を記述した常微分方程式であるが、汎用的に成立する理由は、前述の様々な伝熱形態を一種類の一般化熱コンダクタンス c_{ij} で表していることと、それぞれの節点は他の全ての節点と結びついていると記述していることにある。これらの定式化法はコンピュータプログラムの一般的特性にもマッチしている。なぜならば、ある二つの節点 i と j の間が実際につながっているところだけ非零の c_{ij} を配列に格納すれば、何も代入されない配列要素の c_{ij} は自動的に零だからである。この意味でこの基本方程式を完全連結システムの節点方程式と呼んでいる。

表1 基本方程式と記号表

熱流等の収支式 (完全連結システム の節点方程式)	$\sum_{j=1}^n m_{i,j} \cdot \dot{x}_j = \sum_{j=1}^{n+no} c_{i,j} \cdot (x_j - x_i) + \sum_{j=1}^{ng} r_{i,j} \cdot g_j \quad (1)$
熱回路網の 状態方程式	$\mathbf{M} \cdot \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{x} + \mathbf{C}_0 \cdot \mathbf{x}_0 + \mathbf{R} \cdot \mathbf{g} \quad (2)$
射影分解による 解析的時間積分 (NETSに含まれる)	$\mathbf{x}(t) = \sum_{i=1}^n \mathbf{P}_i \cdot e^{a_i(t-t_0)} \cdot \mathbf{x}(t_0) + \int_{t_0}^t \sum_{i=1}^n \mathbf{P}_i \cdot e^{a_i(t-\tau)} \cdot \mathbf{f}^*(\tau) d\tau \quad (3)$
システムパラメータ 同定のための評価 関数 (SPID)	<p>回帰方程式誤差の二次形式の時間積分</p> $J_i = \int_0^T \mathbf{e} \cdot \mathbf{W} \cdot \mathbf{e} dt \quad (4)$ <p>を最小にするシステムパラメータを求める (システムパラメータとは、$m_{i,j}$、$c_{i,j}$、$r_{i,j}$ の三種の係数を意味する)</p>
最適制御のための 最適化の評価関数 (SOCS)	<p>状態値と入力ベクトルの目標との 偏差の二次形式</p> $J_c = (\mathbf{x}-\mathbf{r}) \cdot \mathbf{W}_c \cdot (\mathbf{x}-\mathbf{r}) + (\mathbf{u}_c - \mathbf{d}) \cdot \mathbf{W}_c \cdot (\mathbf{u}_c - \mathbf{d}) \quad (5)$ <p>を最小にする状態と制御入力ベクトルを決定する</p>

記号表	
n	: 未知数扱い総節点数
n_o	: 既知数扱い総節点数
n_g	: 自由入力発生源総数
x_i	: i 番節点の状態量(温度等)
$m_{i,j}$: i 番節点に関する容量(熱容量等)
$C_{i,j}$: j 番から i 番節点へのコンダクタンス
$r_{i,j}$: 自由入力発生源 j から節点 i への入力係数
g_i	: 自由入力発生源 i での発生量
$\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$: 状態ベクトル
$\mathbf{x}_o = (x_{n+1}, \dots, x_{n+n_o})$: 既知状態入力ベクトル
$\mathbf{g} = (g_1, g_2, \dots, g_{n_g})$: 自由入力ベクトル
\mathbf{M}	: $m_{i,j}$ による容量マトリックス
$[\mathbf{C}, \mathbf{C}_o]$: $C_{i,j}$ によるコンダクタンスマトリックス
\mathbf{R}	: $r_{i,j}$ による自由入力マトリックス
α	: $\mathbf{M}^{-1} \cdot \mathbf{C}$ の固有値
\mathbf{P}	: 固有値 α_i に関する射影子
\mathbf{f}^*	: $\mathbf{M}^{-1} \cdot (\mathbf{C}_o \cdot \mathbf{x}_o + \mathbf{R} \cdot \mathbf{g})$ なる駆動ベクトル, 詳しくは[28]
\mathbf{r}	: 状態制御の目標値, 詳しくは[26]
\mathbf{W}	: 状態の目標値からの偏差の二次形式への重みマトリックス
\mathbf{u}	: 制御ベクトル
\mathbf{d}	: 操作量の規準とする参照値(0や外気温度)
\mathbf{W}	: 操作量の二次形式への重みマトリックス
\mathbf{e}	: $\mathbf{e} = \mathbf{y} - \mathbf{Z} \cdot \mathbf{a}$: で表される回帰式誤差, 詳しくは[18]
\mathbf{W}	: 一般化最小二乗法の重みマトリックス
T	: 測定期間

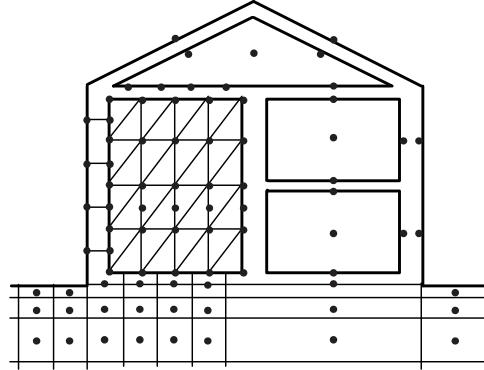


図1 異種離散化モデルの融合

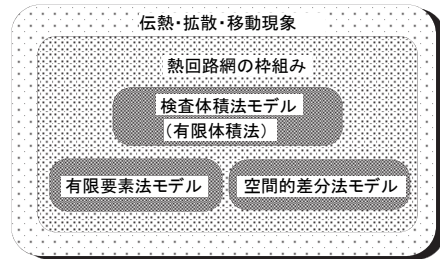


図2 熱回路網のプラットフォーム

当初はこの連立常微分方程式を時間に関しては後退差分で解いていたが、この近似的時間積分が無条件安定で実用的である理由は、推移マトリックスの固有値が0から1の間にあることにより説明されることが後になって分かった。一方、建築設備の分野でも現代制御理論の応用が検討され始めていた1977年当時Julius T.Touが著した状態空間法の解説書[6]が参考になり、状態空間方程式の形に則るように定式化を改良したことから理論的な展開を始めた。数学者の清水達雄や当時同僚の清川哲志の助言もあって、時間積分の安定性条件等の考察だけでなく、表1の(3)式に示すシステムの固有空間に対する射影分解による厳密な時間積分の導出もできた。ただし固有値解析を迅速安定に行う方法の研究課題を残している。

また有限要素法等の数学的空間離散化法との関連を解明していなかった初期の熱回路網モデルでは、工学的判断により熱流収支を仮定する部分に分割する有限体積法を用いていた。しかし1984年頃になって有限要素法における全体方程式を、温度境界と熱流境界の定式化の改良を行うことで、状態空間方程式に対応させることができた[9]。図1と図2の様に両者のモデルは、状態空間方程式というプラットフォームで、マトリックス要素記法と一致した一般化熱容量 m_{ij} 、一般化熱コンダクタンス c_{ij} そして自由入力係数 r_{ij} を介して互換性と融合性を持つようにした。

4. 換気回路網モデル

換気回路網という言葉自体も数値計算機発達以前の古くからあり、隙間や開口等の流路の通気抵抗に相似した電気抵抗素子を用いた回路網により、実験的に解を求めていた時代もあった様であるが、筆者のものの展開の経緯を述べる。換気回路網も熱回路網と同様にコンピュータ利用に変わってからは様々な定式化法や解法が導かれた。ただし熱流は温度差に比例するのに対し、風量は圧力差の0.5乗に比例する場合が多い点が熱回路網と異なっている。各室では風量収支の式が成立する。従って流路の総数だけの風量と室数分の圧力(床面での静圧)が非線形連立方程式の解くべき未知数となる。しかし非線形連立方程式を解く場合に有効なニュートンラプソン法を、圧力修正の収束計算方法として適用すると必ずしも正解に到達しない問題が分かってきたので、様々な解法が工夫された経緯[7]がある。筆者の方法は、その振動のメカニズムの考察により、本来のニュートンラプソン法による修正量を半分にして施す修正ニュートンラプソン法と呼ぶ方法を用いている。流れの計算方法には、ミクロスコピックな数値流体解析と、こうした換気回路網のようなマクロスコピックな方法がある。換気回路網は、多層多数室的な建物全体の空気流動を計算するのに適し

ているが、圧力損失係数の取り方等に問題を残し、一方数値流体解析は、そうした工学的で実験的係数をあまり必要としない反面、建物全体の適用には問題がある。従って将来的にはこれらのマクロとミクロのモデルを融合したモデルの研究開発が望まれる。この融合モデルとしては、全圧あるいは静圧を節点の状態値として持つ圧力節点系を修正ニュートンラプソン法によって強く連成して解くモデルが、計算安定性と実用性から良いのではないかと考えている。

5. 熱回路網のシステム同定理論

筆者のシステム同定理論の展開には、D.V.Pryor と C.Byron Winn による建築的太陽熱利用住宅（パッシブソーラーハウス）の現場測定による熱的性能評価方法の試み[8]が参考になった。そこでは Sequential filter estimation と呼ばれる方法が用いられていたが、最小二乗法の本質を再考する参考になった。そして熱回路網の状態空間方程式モデルを、そのシステム・パラメータの一般化熱容量 m_{ij} 一般化熱コンダクタンス c_{ij} として自由入力係数 r_{ij} に関する回帰式に変形して、最小二乗法を自分なりに演繹し直し、表1の(4)式に示すような回帰式誤差の評価関数から、逐次同定と呼ぶ方法と一括同定と呼ぶ二つの方法を導いた。前者は前述の Sequential filter estimation に相当し、後者は推定すべきパラメータ総数分のサイズの所謂正規方程式の連立方程式を解く方法に相当する。一括同定では、ある程度の期間長さの離散時間的測定データ全体に関して一度にパラメータを推定する。これに対して逐次同定では離散時間的測定データの1ステップ毎に推定結果を得ていく漸化式を用いる。両者のシステム同定法の大きな違いは、逆行列計算のサイズと初期値の必要性の有無である。逐次同定の場合には状態空間方程式のサイズの逆行列計算ですむ。従って仮に1次であれば逆行列計算は単なる逆数の計算に帰着する。これは Matrix inversion lemma（逆行列補助定理）を適用しているからである。計算は軽いものになる反面、漸化式の初期値の仮定を必要とするので精度が悪い上に、測定値雑音の悪影響を受けやすく、実用には難があることは筆者の幾つかの数値実験[9]において確かめられている。漸化式の数式的導出過程は一見異なるものの、おそらくカルマンフィルターも本質的に本逐次同定と同じと思われるが、詳しい比較検討はしていない。この点では、一括同定を行う測定期間を移動平均的な意味で1ステップずつずらして行く方法の方が優れていると思われる。この熱回路網モデルは、一般的な拡散系の離散化モデルなので温度の拡散系だけでなくガスの流動系も表している。建

物の換気性能を検討する場合に、各室では空気汚染物質等が十分混合している Multi-chamber モデルで扱う。Frank W. Sinden による Multi-chamber theory[10]は、システム同定の観点まで達していなかったが、トレーサガスをを用いる換気測定法を検討したもので、拡散系の固有値の考察も含み、示唆に富むものであった。本システム同定理論の最初の実適用は多数室換気測定システムであった。これは1979年米国のスリーマイル島原発の事故が契機になった。さらに換気および隙間風の把握は、省エネとシックハウスや結露問題等の観点でも重要である。筆者は1987年から1988年にかけてスウェーデン王立工科大学の Tor-Göran Malmström 教授から招かれて、当時の国立建築研究所の Mats Sandberg 教授の換気実験施設[11]でその多数室換気測定システムの検証実験[12]を行った。そして同国滞在中に訪問した Lund 大学の Lars Jensen 教授から、普通の最小二乗法では測定誤差等が大きな場合に、不合理な負の風量等が同定されるのではないかと指摘を受けた。彼は線形計画による方法[13]を研究していた。その指摘により、非負最小二乗法[14]を追加的に導入することにし、同定精度を向上させることができた。さらに1989年には第二世代のコンパクトな測定システムに改良[15]し、建築研究所の澤地孝男博士によるシリンドラーハウスと呼ばれる隙間風を正確に把握できる特殊な実験設備[16]で検証実験を行った。なお熱回路網モデルのシステム同定計算プログラムは SPID(System Parameter Identification)と呼んでいる。2001年になってようやくこの kernel に対する入出力処理プログラムを開発する機会が得られた。

この熱回路網モデルのシステム同定理論を、多数室換気測定ではなく、本来の建築伝熱系で測定法として使えるようにするには、実は大きな問題が幾つか残されていた。多数室換気測定のトレーサガス拡散系では各室の小さなファンでガスを攪拌するので、モデルの各室ガス濃度の節点は1個で間に合う。しかし建築伝熱系では、室空気よりも壁体等の躯体の熱容量が大きいので、通常の室温変化予測計算のモデルには、離散化した躯体を受け持つ節点も必要になる。しかしこの比較的多くの節点を持つ細かい予測計算モデルはシステム同定には適していない。なぜなら躯体中の節点に対応する部分を、理想的なモデルと同じ状況で加熱して温度を測定することは困難だからである。

そこで2004年頃に考えたのは、加熱の励振と測定が困難な躯体中の節点の変数は、励振と測定が可能な室空気の節点の変数の2階以上の時間微分変数により置き換えた回帰式を導き同定する方法[17]である。一般に元の状

態空間方程式が n 個の節点による高次な n 次であっても、1 つの室温変数の n 階時間微分による n 個の変数を導入することで、一本の回帰式に帰着することも理想的には可能である。ただし回帰に有効な n 階微分値にするためには、少なくとも n 種類の周期と位相の正弦波から成る複合励振波形が必要と思われる。しかし実際上の諸々の測定誤差と外乱と対象系自体の時間変化も考えれば、有効な時間微分階数には限界がある。またこの方法は一般式にするのが困難であった。

2008 年頃からシステム同定モデルは室温の節点だけの粗くて単純なモデルを用いる方向で計算機実験により模索し始めた。躯体の熱容量の影響は、室空気の相当熱容量を増やすことで考慮することにしたわけである。このために加熱の励振波形と測定データのフィルタリングには工夫が必要であった。

当初は矩形波の励振による 1 分程度の間隔毎のデータを用いていた。測定データを 1 時間程度の移動平均期間で平滑化すれば、同定結果は改善されたが、これは測定誤差はギザギザの様相を呈し、この悪影響が減少するからである。また矩形波よりも、ゆっくり滑らかに変化する正弦波が良い同定結果を与えることも分かった。節点数の少ない粗いモデルで実現象を追跡できるのは励振が比較的長周期の正弦波の場合である。矩形波はフーリエ級数展開すれば高周波成分を持つことが分かるが、これらが粗いモデルのシステム同定には適さないと考えられた。

従って移動平均は、単なる測定誤差の悪影響軽減のための方法としてだけでなく、節点数の少ない粗いモデルに適した低周波数主体の測定データにするための方法としても必要である。つまり移動平均は、ローパス・フィルタとしても、測定データに必要な前処理であることが分かった。

初期のシステム同定理論は他の幾つかの点でも未だ不十分であった。これらも含め大幅に改良した理論を 2012 年出版の論文[18]に述べた。初期の理論では風量収支や熱コンダクタンスの対称性等の拘束条件を回帰式に考慮するために埋め込み方式をとっていたので融通性が十分ではなかった上に、同定するパラメータの非負性を考慮するための非負最小二乗法が十分に適用できなかった。そこで改良理論では、連立回帰式の行方向に拘束条件式を追加する形の定式化に改めた。これにより拡張性も良くなり、複数の熱コンダクタンスから熱伝導率等の基本的なパラメータへの回帰も容易になる。

また初期の理論でも不確かさ評価の根幹は既に造ってあったが、実際の計算による検討が不十分であった。推

定されたパラメータの不確かさ分散は、回帰式残差からのものと、測定不確かさ分散からのものと二通り計算されることは分かっていた。そこでこれらを利用して前者の後者に対する比率により、システム同定前提の不適合率と呼ぶ信頼性評価指標を定義した。実際の測定では、システム同定が前提とするモデルの線形性、時間的不変性、空間的一様性等が十分に成り立たないことにより生じる同定誤差が大きいのであるが、この評価が可能となる。

今後、前述の改良システム同定理論により、建築伝熱系に関する測定システムを試作して、実証的研究が必要と考えている。

6. その他の測定データ分析技術

本システム同定理論の要となる最小二乗法および不確かさ評価方法は回帰式が異なっても有効である。

例えば簡易的な換気測定法として perfluorocarbon tracer gas(PFT)を用いる方法が研究されている。これは室内に置かれるドーザーと呼ばれる小瓶に入った物質からその揮発性ガスを数日間から数ヶ月にわたり放散し、同時並行して室内に置くサンプラーと呼ばれる小瓶に入った吸着物質にガスを吸着させ、測定期間終了後に放散量と吸着量を分析し、期間平均の放散流量と濃度を求め、期間平均の換気量を推定しようとするものである。この場合にガス収支式は定常状態のものを用いる。しかし実際には換気量変化によって濃度変動が起こるので、推定されるのは期間平均換気量とは少し異なる濃度重み付き平均換気量である[19]。また想定したゾーン分けの夫々でファン攪拌等も行わないし、ガス濃度が様であるかも不確かで、室温変化に影響されてガス発生が一定であるかも不確かである。つまり数式モデルの前提が十分に成り立つか保証が無い方法である。

ただし容易に推察できる様に、室数分の種類のガスを利用すれば、多数室換気測定法にも拡張可能である。

筆者は、ゾーン数以上のなるべく沢山のサンプラーとドーザーを設置することで、不確かさの評価をより正確にするだけでなく、風量の推定精度も向上する方法を考案した[19]。つまりそれまでは未知数の風量の個数に等しいガス収支式を得て決定論的に風量を求めていたのに対し、より多くのガス収支式を回帰式として得て最小二乗法で推定するとともに、その残差を利用して不確かさ評価を行う方法を考えた。

一方、建物の気密性測定法の JIS[20]や ISO[21]のデータ分析法も改良できる[22]。従来の方法では推定パラメータの信頼区間が比較的広くて評価精度が良くなかつ

たが、回帰式の残差を利用する不確かさ分析法にすることで不確かさ評価がより正確になった。また筆者が考案したシステム同定前提の不適合率は、測定中の外乱等の悪影響も含め、再測定が必要か否かの判断に役立つ。

また単室モデルの換気回数をトレーサガスの濃度減衰により測定する ISO の方法[23]も改良できる[24]。換気回数の推定不確かさを最小にする最適減衰期間の決定法は、従来は経験的であったが、理論的根拠を持ち数学的に求める方法を演繹し、これによる最適減衰期間の選定数表を与えた。また換気回数の不確かさ評価の精度も向上させた。

さらに本システム同定理論の単室版とも言えるが、トレーサガスを正弦波で放出することにより、有効混合容積と換気風量に分けて測定する方法の可能性も明らかにした[24]。

なお他の分野でも様々な測定法とデータ分析法があるが、何らかの回帰式と拘束条件式を前提にした最小二乗法と見なせるものが多い様である。従って本論での不確かさ分析法により改良あるいは修正ができることが期待できる。

7. 状態とエネルギー供給の最適化理論

筆者の熱回路網の理論的展開にはシステム理論が大いに参考になったが、その状態空間法で展開されている最適制御理論そのものの応用ができたのは大分後になってからである。最適制御法の解法は連続的な積分方程式の形になっていることが多いので、実際の計算を行うためには、まず状態空間方程式を具体的かつ汎用的アルゴリズムで構成する問題と、次に離散時間的な解法に改良する問題があった。前者の問題は既に解決されていたが、後者の問題解決に年月を要した。まずよく知られている最適レギュレータ制御問題に取り組んだ。この時に、離散時間システムに関して、随伴状態ラグランジュ乗数法を最小二乗法で解く方法[25]が有用である事が分かった。当初は非定常モデルで研究していた。しかし冷暖房換気分野において最適レギュレータを適用する利点はあまり無かった。それは拡散系の状態空間方程式モデルの固有値は実負であることが証明[28]できるように、本来安定な系だからでもある。そこで最適制御ではなく、最適設計理論への応用が視野に入ってきた。建物だけでなく熱交換器と人体のモデルも含め、さらに扱う状態も温度だけでなく湿度も含めた状態ベクトルを持つ拡大した系の熱・湿度回路網モデルに関して、表1の(5)式に示すような評価関数から出発し、定常状態の最適解[26]を導いた。この評価関数の中身は、いわば温冷感中立性、省エネ性、

そして有効エネルギーの省エネ性を表す三項から成立させている。これらの項の数量的定義は、温冷感中立性が熱的中立状態にある人体の躯幹温度と 36.8°C の偏差の二乗であり、省エネ性が供給エネルギーとゼロの偏差の二乗であり、また有効エネルギーの省エネ性とは熱交換器に流す冷水温水と外気温度の偏差の二乗である。これらの三つの偏差の二乗には、およそ対等の大きさになる様に重み係数を乗じた上で、最小化するべき評価関数を形成している。現状の冷暖房システム設計は空気温度偏重であることは否めない。人間の温冷感は空気温度だけでなく周囲の熱放射環境にも大きく左右される。熱放射環境を考慮した冷暖房とは、何もパネルヒーターや床暖房だけを意味するのではなく、壁・床・屋根の様な躯体自体の適切な断熱も大いに関係する。それは室内表面温度が改善されるからである。さらに現状の冷暖房システム設計は、エネルギーの質を十分考慮せず、量の評価に偏っている。ぬるい冷温水で間に合うシステムならば、熱源機器は高効率で使えるし、廃熱や太陽熱等も有効に利用できる。こうした最適化のモデルと解法によれば、より省エネで省資源なシステムの設計が適切に行えると考え、図3に示す様な計算機実験モデルを想定して理論の検証なども行った[26]。しかし未だ本理論は最適制御理論の域を出していない。システムへの最適入力を決定するだけだからである。本格的な最適設計理論においては、システムのパラメータも最適化できなければならない。そのためには非線形の最適化問題を解かなければならないだろう。なお前述した状態とエネルギー供給の最適化計算プログラムは SOCS(Systematic Optimum Control Strategy) と呼んでいるが、未だ入出力のユーザー・インターフェイスは開発していない。

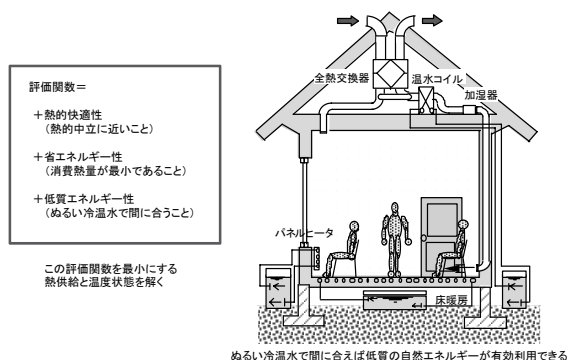


図3 状態とエネルギー供給の最適化の計算実験モデル

8. シミュレーションプログラム NETS

NETS(NETwork model Simulation)と呼んでいる熱・換気回路網モデルによるシミュレーションプログラムの開発経緯について述べる。筆者はこの Kernel 的プログラムを作成してきた。しかし図形的な入出力処理プログラム即ちユーザー・インターフェイスが無いと使い難い。幸い2000年度まで6年間続いた経済産業省の住宅開発プロジェクトであるハウスジャパンの機会を得て、その図形的前後処理プログラムの開発[27]をすることができた。この開発の方向性は結果的に他の多くの技術計算プログラムとは逆になった。一般建築技術者向けよりも建築環境工学の専門技術者向けにし、適用先を特化するよりも汎用にし、計算内容はブラックボックス化するよりもホワイトボックス化した。元来、熱・換気回路網のモデル図自体が連立方程式の構造を明示している。一般の人には分かり難いかもしれないが、専門家には計算内容が把握できる。もちろん適用問題を特化して限定すればモデル作成は簡単にできるが、新規性のある研究的問題検討には対応できなくなる。NETSは図4に示すように、従来の固定的な計算モデルでは困難な新規の建築的工夫を検討するために適している。現在のところは建築的省エネ手法の検討、温熱環境の検討、受動的な冷暖房装置や熱源装置の検討、空気質とその改善方法の検討、換気システムの検討、結露の検討等に用いられている。入力処理プログラムを NETSGEN、出力処理プログラムを NETSOUT と呼びそれぞれ図5と図6に示す。NETSGEN では幾つかのモデル要素をつなぎ合わせてモデル図を描いていく。また頻繁に用いられる典型的な

部分は部品としてライブラリ登録しモデル作成作業効率を高めることもできる。壁体等は一次元有限要素法で作成し部品化しておくことができる。二次元有限要素法モデルも部品として全体モデルの中に融合することができる。また数学的に節点数を減らして経済的な近似モデルを作ることもできる。これは状態空間方程式の濃縮とも呼んでいるが、振動解析の分野での技術を応用したものである。熱・換気回路網のモデル構造を描いた後で、節点、一般化熱コンダクタンス、ゾーンや流路のモデル要素をクリックしてダイアログを開き、内部パラメータの定義を行う。モデルの構造的あるいはパラメータ的な変化をモード変化と呼ぶ方法で扱えることも特徴である。さらに熱、換気、ガス流動回路網モデル相互の対応付けは、これらのうちの二者を比較して見られる画面において直感的に行える。また様々な状態量を感じて様々な量を操作するフィードバック制御則を組むことができる。NETSOUT の計算結果表示は大別して、温度、ガス濃度、室内圧、風量、温冷感予測申告値 PMV や熱負荷等の状態値に関する空間分布表示と、これらの状態値の時系列表示に分けられる。またモード変化やフィードバック制御の実行状況も確認できるようになっている。さらに市販の表計算ソフトでの分析を可能とするために CSV 出力も行うことができる。NETS は建築分野の問題検討に限らず、他分野でも使えるものと期待している。特に有限体積法により座標系に縛られず、工学的判断で近似化した実用モデルを作ることにより、手早く計算して検討したい場合には有用と思われる。また時間積分などの解法も無条件安定であり実用的でもある。

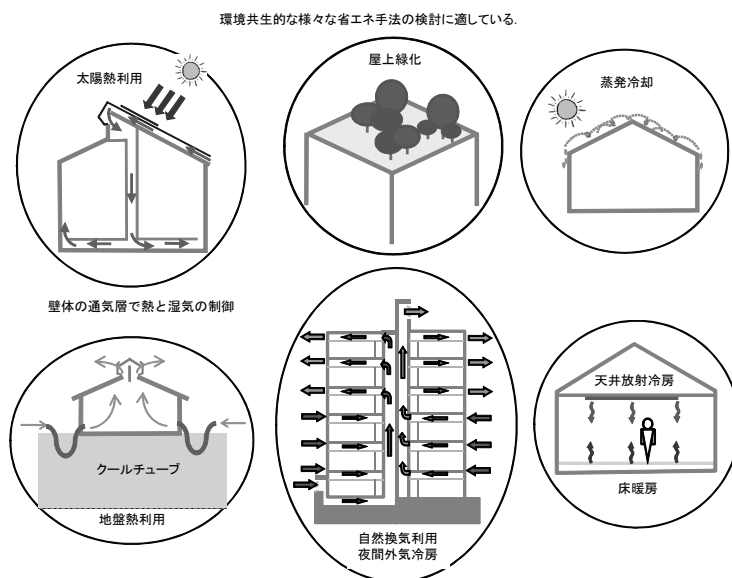


図4 エキスパート用ツール NETS の適用問題

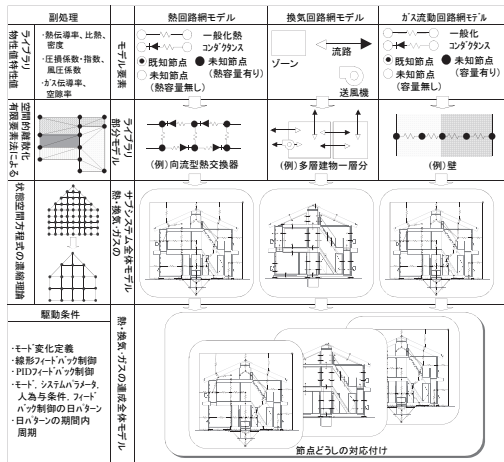


図5 入力処理プログラム NETSGEN

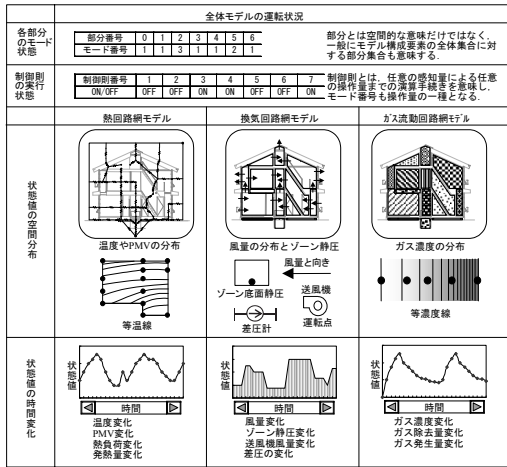


図6 出力処理プログラム NETSOUT

9. 多数室換気測定システム

熱回路網の理論的展開の中で導かれたシステム同定理論の応用として開発した多数室換気測定システムに関して紹介する。建築換気は、機械換気だけでなく、内外温

度差や外部風が原因となる隙間風や自然換気にも大きく影響される。二階建て住宅を例にとれば、冬季暖房常態では煙突効果で外気が一階に入り二階から抜けていく。一階で汚された空気が二階に流れるので二階の空気質が悪くなる可能性がある。従って室間の空気流動の実態を把握することは重要である。ただしこうした微風速の空気流動を風速測定から直接的に測定することは難しく、トレーサガスをを用いた換気測定法が必要である。従来の換気測定法は単室扱いであり、多数室モデルで空気流動経路を測定する方法は研究開発段階にある。また室でのガスの混合容積は幾何的容積に等しいと仮定することが行われていたので、滞流域等があった場合に誤差を生じる。つまり本来推定すべきパラメータは、換気風量だけでなく有効混合容積など複数ある。これに対して本システム同定理論は従来の測定法が持つこれらの問題を解決できる。

かつて開発した測定システムは図7に示す。装置類はデンマーク製の既製品を利用した。コンピュータ制御により各室に断続的にSF6(六フッ化硫黄)を注入しガス濃度変化を作り出した。この変動するガス注入流量とガス濃度から SPID により、外気も含むゾーン間の風量、有効混合容積、ガス注入比率等の三種の拡散系のパラメータを推定した。測定事例を紹介する。シックハウスの換気対策技術開発関連で、つくばの(財)ベターリビングの敷地に建設された二階建て木造住宅で2001年11月に行った測定例である。本測定時には第三種機械換気状態(給気ファンが無く排気ファンだけ)であった。ガス濃度変化の生成と測定は11月6日朝から11月12日朝まで行ったが、この中で11月6日18時から7日の6時まで12時間分の図8の測定データについてシステム同定を行った結果を図9に示す。この44個程度の風量であれば3時間ぐらいでシステム同定することが多いのであるが、有効混合容積と呼んでいる実質的な室の容積11個の同定も含め、同定すべき未知数が多いことから長めの12時間とした。

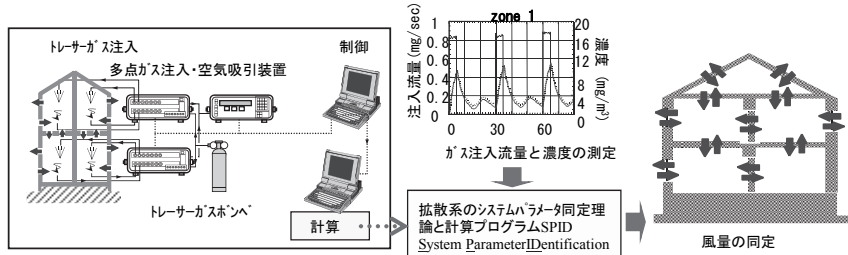


図7 システム同定理論の応用の多数室換気測定システム

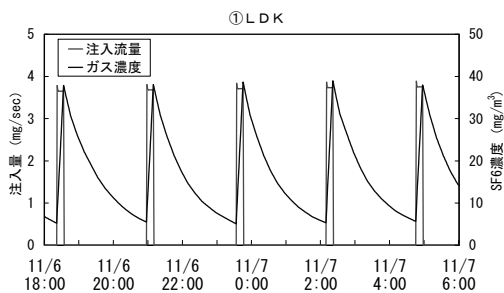


図8 室LDKでのガス注入流量と濃度の変化

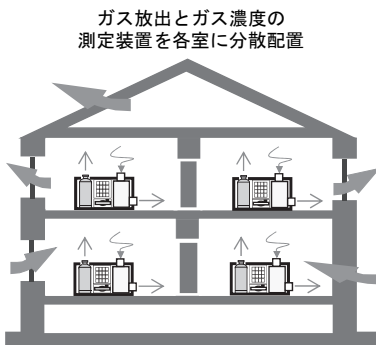


図10 多数室換気測定システムの改良

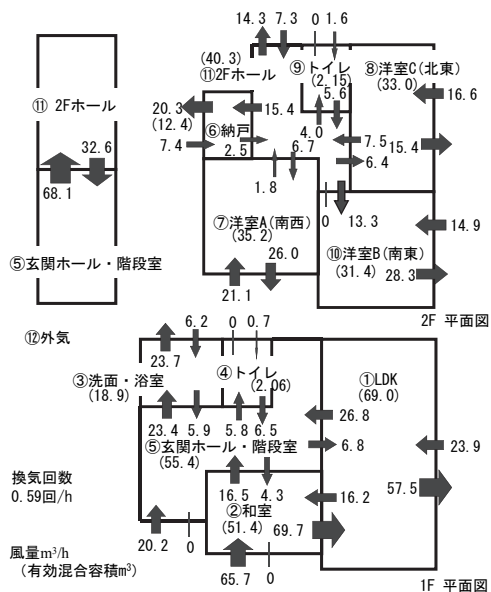


図9 風量と有効混合容積のシステム同定結果

本多数室換気測定法はハードウェアに関して開発課題が残されている。現状ではガス濃度分析計が1個で多数室のトレーサガス濃度を計るために、各室から多点空気採取切替器までチューブを配置しておき、1分毎に吸引する室を切り替える。従って住宅規模でも数十メートルになるチューブを配置する手間が実用性を損ねる上に、本来は全室の同時的で連続的なガス濃度が必要なところを、何かおきの測定値で直線補間近似することによる誤差などの欠点がある。そこで図10に示す様に、ガス放出器と分析器を1つの箱にコンパクトにまとめたものを室数分用意し各室に分散して置く分散型のシステムに改良したいと考えている。

10. おわりに

建設工学を分解すれば、より基礎的な他の工学の寄せ集めであり、建設工学独自のものは無いと言われることがある。しかし良い建物と設備システムは必ずしも良い材料や部品や設備機器を使えばできるものではなく、これらの最適な組み合わせを考える建築計画と設計の良し悪しにかかっている。つまり最適な総合化の仕方が重要である。建設工学の一つの存在意義も最適総合化技術にあると言えるだろう。従って建築環境工学の計算モデル等も、原理的な現象を解明する分析的なモデルだけでなく、建物と設備の全体的でシステム的な挙動を検討できる多元連立方程式的なモデルが重要ではないかと思う。この志向のモデルの一つとして熱・換気回路網モデルの概念による状態空間方程式モデルが上げられると思う。理論体系は図11に示すごとくであるが、残された理論課題と開発的な課題は多い。伝熱や換気は様々な工学分野に共通する問題であるが、筆者の紹介するモデルが他の分野でも何かの参考になれば幸いである。なお他分野の方にもなるべく分かり易く述べたつもりであるが、紙幅の関係で不十分かもしれず、お許し願いたい。

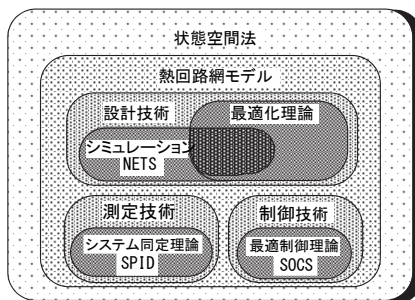


図11 理論体系

<謝辞>

この熱・換気回路網モデルに基づいた、さらなる研究と展開の場を与えて頂いた神奈川大学に感謝する。また当初研究の発想を与えて頂いた早稲田大学と、開発の場を与えて頂いた清水建設、そして委託研究等で開発の資源を与えて下さった旧通産省のハウスジャパン・プロジェクトと多くの企業、研究上の御教示と議論を頂いた学会や委員会の方々、さらにこの経緯でお世話になった、本文と参考文献では述べ尽くせなかった多くの方々にも感謝する。

参考文献

- [1] Pipes, L.A. "Matrix Analysis of Heat Transfer Problems", Journal of Franklin Institute, Mar. 1957
- [2] Mitalas, G.P. and Stepenson, D.G. "Room Thermal Response Factors", ASHRAE Transaction Vol. 73, Part 1, 1967
- [3] Clarke J A, "Prospects for Truly Integrated Building Performance Simulation", Sixth International IBPSA Conference (BS99), Kyoto, Japan, September 1999, Vol. 3, pp. 1147-1154
- [4] Edward F. Sowell, Philip Haves, "Numerical Performance of The Spark Graph-Theoretic Simulation Program", Sixth International IBPSA Conference (BS99), Kyoto, Japan, September 1999, Vol. 1, pp. 53-60
- [5] Solar Energy Laboratory, University of Wisconsin, Madison. "Modeling of Solar Heating and Air Conditioning", NSF/RANN/SE/GI/34029/PR/72/4, 1972.
- [6] Julius T. Tou, (翻訳) 中村嘉平, 伊藤正美, 松尾勉, "現代制御理論" コロナ社, 1969, 第3版
- [7] Helmut E. Feustel, Juergen Dieris, "A Survey of Air Flow Models for Multi-zone Structures", Indoor Environment Program Applied Science Division, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, CA 94720, USA, Mar. 1991, LBL-30288, UC-350
- [8] D.V. Pryor and C. Byron Winn: "A Sequential filter used for parameter estimation in a passive solar system", Solar Energy Vol. 28, No. 1, 1982, pp. 65-73
- [9] 奥山博康, "一般拡散システムの回路網による状態空間方程式とそのシステムパラメータの同定理論(その2: 有限要素法によるシステムパラメータの逆探問題への適用)", 日本建築学会大会学術講演梗概集, 1984年10月, pp. 657-658
- [10] Frank W. Sinden: "Multi-Chamber Theory of Air Infiltration", Building and Environment, Vol. 13, Pergamon Press 1978, pp. 21-29
- [11] David Etheridge, Mats Sandberg, "Building Ventilation: Theory and Measurement", John Wiley & Sons Ltd, 1996
- [12] Hiroyasu Okuyama, "System Identification Theory of the Thermal Network Model and an Application for Multi-chamber Airflow Measurement", Building and Environment, Vol. 25, No. 4, pp. 349-363, 1990
- [13] Lars Jensen, "Determination of Flows and Volumes in Multiple Cell Systems", Paper to ROOMVENT-87, Report BKL 1987:3(E), Lund Institute of Technology
- [14] Charles L. Lawson, Richard J. Hanson, "Solving Least Squares Problems", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974, ISBN 0 89871 356 0 (pbk.)
- [15] Hiroyasu Okuyama, "Recent Progress on the Multi-Chamber Airflow Measurement System", ISRACVE (International Symposium on Room Air Convection and Ventilation Effectiveness), July 1992, Tokyo, Japan, pp. 351-356
- [16] Takao Sawachi, Haruki Osawa, Hironao Seto, Yoshinori Taniguchi and Shigeki Onishi: "A New Experimental Approach for the Evaluation of Domestic Ventilation Systems, Part 1 - Description of experimental Facilities and Their Application to the Quantification of Buoyancy-Driven Airflow in Two-Story Houses", ASHRAE Transactions, 1998 Part 1, pp. 570-584
- [17] 奥山博康, 熱回路網の原高次状態方程式モデルのシステムパラメータ同定を状態変数の高階微分による低次化方程式システムの観測から行う理論への展開, 空気調和・衛生工学会学術講演会講演論文集, F-9, 2004年9月, pp. 437-440
- [18] Hiroyasu Okuyama, et al., "System parameter identification theory and uncertainty analysis methods for multi-zone building heat transfer and infiltration", Building and Environment, Elsevier, Volume 54, August 2012, Pages 39-52
- [19] Hiroyasu Okuyama, Yoshinori Onishi, Shin-ichi Tanabe, Seiichi Kashiwara, Statistical data analysis method for multi-zonal airflow measurement using multiple kinds of perfluorocarbon tracer gas, Building and Environment, Vol. 44, 2009, pp. 546-557
- [20] JIS A2201. Test method for performance of building airtightness by fan pressurization, Annex 3 (informative). Calculation of a , n and the confidence intervals. 1st ed.; 2003-4-1
- [21] ISO 9972. Thermal performance of buildings - determination of air permeability of buildings - fan pressurization method, Annex C (informative). Recommended procedure for estimating uncertainty in derived quantities. 2nd ed.; 2006-05-01.
- [22] Hiroyasu Okuyama, et al., "Reconsideration of parameter estimation and reliability evaluation methods for building airtightness measurement using fan pressurization", Building and Environment, Elsevier, Volume 47, January 2012, Pages 373-384
- [23] ISO 12569. Thermal performance of buildings - determination of air change in buildings - tracer gas dilution method, 6.1 calculation of air change rate, p. 8, Annex C (informative). Confidence intervals, pp. 14-15, annex D (informative). 1st ed.; November 2000. Propagation of error analysis, pp. 16-17.

- [24] Hiroyasu Okuyama, et al., "Uncertainty analysis and optimum concentration decay term for air exchange rate measurements: Estimation methods for effective volume and infiltration rate", *Building and Environment*, Elsevier, Volume 49, March 2012, Pages 182–192.
- [25] D.H.Owens, "Multivariable and Optimal Systems", Academic Press, 1981, ISBN 0 12 531720 4
- [26] Hiroyasu Okuyama, "Optimization Theory for State and Energy Supply Based on a Heat and Moisture Transfer Network Model and Numerical Investigation", *Proceedings of the 7th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, volume (2), 1996, pp485-490
- [27] Hiroyasu Okuyama, "Thermal and Airflow Network Simulation Program NETS" *Proceedings of the 6th International IBPSA Conference (Building Simulation '99)*, Kyoto, September 1999, pp1237-1244
- [28] 奥山博康, "建築物の熱回路網モデルに関する理論的研究", 博士号学位論文, 早稲田大学, 1987年12月



高密度バイオマスブリケットの着火燃焼特性 ～ バイオマスのエネルギー利用に向けて ～

伊東 弘行*, 井田民男**, 藤田修***

Ignition and Combustion Characteristics of Highly Densified Biomass Briquette

Hiroyuki ITO*, Tamio IDA**, Osamu FUJITA***

1. 緒言

地球温暖化および化石燃料資源枯渇の問題から、近年再生可能エネルギーが注目されている。カーボンニュートラルの考え方を背景とする植物由来バイオマスの燃料化もそのひとつである。カーボンニュートラルとは、植物が大気中から吸収する二酸化炭素量と、その植物をバイオマス燃料として燃焼した際に放出される二酸化炭素量を均衡させる、すなわち大気中の二酸化炭素量を人為的活動によって増大させないという概念である。バイオマスの燃料利用は古くから行われており、現在でも発展途上国を中心としてバイオマス固体を直接燃焼することにより広く利用されている⁽¹⁾。固体バイオマス燃料の利用形態としては、バイオマス材をチップ状や微粉状に粉碎して使用するもの、ペレットやブリケットに1次加工して使用するもの、また炭化・ガス化の副生物として得られるチャーを利用するものがある。バイオマス材を圧縮成形してペレットやブリケット化することで、エネルギー密度を大きく出来ることから貯蔵や輸送コストを削減できるほか、燃料の均質性を高められることから燃料の燃焼制御を行う上で有利となる。

固体バイオマスの燃料化に関して、燃料製造・強度評価等の観点から多くの研究が行われている⁽²⁻⁶⁾。一方、永橋ら⁽⁷⁾が指摘しているように、燃焼特性に関しては、個々

の研究論文として確認できるものは少ないのが現状である。製造したバイオマス燃料を燃焼してエネルギーを取り出す上で、燃料の燃焼特性を理解することは、効率のよい最適な燃焼機器の設計という観点から非常に重要である。

本研究では、高密度固体バイオマスブリケットであるバイオコークス(Bio-coke: 以下 BIC と表記)⁽⁸⁾を、燃焼炉で加熱した際の熱分解・着火・燃焼特性を調べた。BICは、鉄溶解炉の石炭コークス代替燃料として開発された高密度・高硬度のバイオマスブリケットの呼称であり、木質材は勿論のこと廃棄物等あらゆる植物由来のバイオマス材から製造できることから、原材料資源調達が比較的容易かつ低コストという特長があり、今後、BIC燃料の利活用が期待されている。しかしながら、BICの燃焼特性に関しても他の固体バイオマス燃料と同様に基礎研究が少なく、BICの基礎燃焼特性、とくにボイラー燃焼炉等を想定した燃焼特性に関しては筆者らの研究^(9,11)を除いてほとんど見られない。今後、BICの利用範囲拡大および最適な燃焼形態、燃焼器形状や運転条件を決定するには、BICの基本的な燃焼特性を把握する必要がある。

本稿では、平成20年度に北海道下川町で行われた「低炭素社会に向けた技術シーズ発掘・社会システム実証事業」で取り上げられたタデ科の多年草であるイタドリを原料とするBICに焦点を当て、この燃焼現象に関わる基本的な性質、熱分解および燃焼特性を紹介する。

2. イタドリ BIC の基本的な性質

2.1 イタドリ BIC の製造および物理的性質

北海道下川町内に自生し用途の少ない多年草のイタドリをBIC原材料として使用した。これは下川町内にある

*准教授 機械工学科

Associate Professor, Dept. of Mechanical Engineering

**准教授 近畿大学理工学部 機械工学科

Associate Professor, Dept. of Mechanical Engineering, Kinki University

*教授 北海道大学大学院工学研究院 機械宇宙工学部門

Professor, Div. of Space and Mechanical Engineering, Hokkaido University

ビニルハウスの暖房用燃料への使用を想定したもので、消費地にて安価に調達出来る利点がある。収集時のイタドリの外観写真を図1に示す。収集されたイタドリは自然乾燥の後、粉砕器で破砕後、金型に充填して加熱圧縮成型する。BICは使用する金型の形状、寸法により任意に成型できるが、ここではφ48mm×85mmの円筒形状とした。植物由来のバイオマス試料は主に、セルロース、ヘミセルロースおよびリグニンから構成されることが知られている。充填試料を炭化開始以下の温度に加熱しながら加圧保持することで、試料中のリグニンおよびヘミセルロースが軟化あるいは溶解して結合剤として作用し、高密度かつ高硬度のBICが形成される。図2にイタドリBICの外観写真を示す。



図1 イタドリ外観

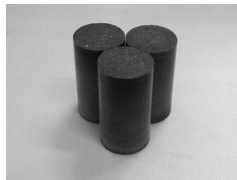


図2 イタドリBIC外観

表1に、イタドリ、木質ペレット(数種の平均値)⁽¹²⁾および瀝青炭⁽¹³⁾の元素分析結果を示す。イタドリは、木質ペレットよりも炭素割合、発熱量ともに若干小さいが概ね近い値を示していることがわかる。このイタドリをBICに加工することで密度は1300kg/m³程度となるが、これは通常の木質ペレットの密度600kg/m³のおよそ2倍強であり、エネルギー密度はイタドリBICの方が大きい。

表1 イタドリの元素分析結果

	イタドリ	木質ペレット ⁽¹²⁾	瀝青炭 ⁽¹³⁾
GCV ^a [kJ/kg]	17890	20300	32020
C [wt%]	47.72	50.3	77.22
H [wt%]	5.95	5.7	5.60
N [wt%]	0.47	0.22	1.31
Water [wt%]	6.11	7.7	-

a: Gross Calorific Value

2.2 イタドリ BICの熱分解特性

イタドリ BICの熱重量分析結果の例を図3に示す。熱重量分析には、示差熱天秤(真空理工 TGD-5000RH型)を用い、試料質量20mg、昇温速度5K/minで、空気中および窒素雰囲気中にて実施した。図3の結果より、水分、揮発分および固定炭素分は、それぞれ10wt%、70wt%およ

び13wt%程度であることがわかる。また、水分の蒸発は400K以下、揮発分の放出は約450K以上で見られる。

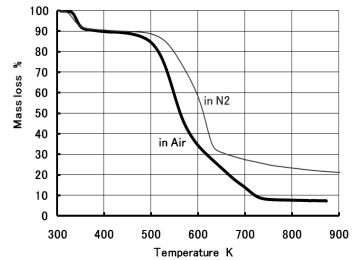


図3 イタドリBICの熱重量分析結果

熱重量分析結果(図3)から、窒素雰囲気中の水分および揮発分の放出による質量減少について、それぞれアレニウス則から導かれる式(1)を適用し、図4に示した。

$$\ln\left(\frac{1}{m} \frac{dm}{dt}\right) = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

ここで、m: 水分あるいは揮発分の残留質量、t: 時間、A: 頻度因子、E: 活性化エネルギー、R: 気体定数、T: 温度を示す。

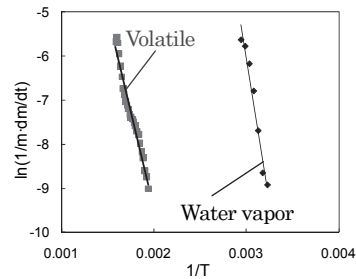


図4 水分および揮発分のアレニウスプロット

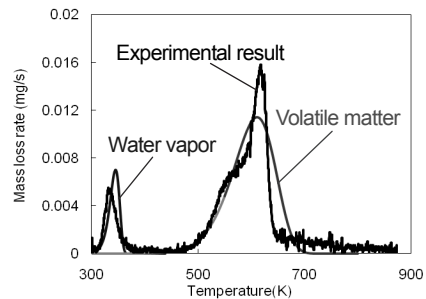


図5 水分および揮発分放出特性(窒素雰囲気中)
(アレニウス式算出値と実験値の比較)

図4より、水分蒸発と揮発分放出の活性化エネルギー(E)および頻度因子(A)はそれぞれ、水分に対し $A=1.759 \times 10^{14}$ [1/s], $E=107.7$ [kJ/mol], 揮発分に対し $A=3.372 \times 10^3$ [1/s], $E=73.40$ [kJ/mol]を得る。これらの値を用いた熱重量

分析における質量減少の予測値と、実験結果を比較した結果を図5に示す。図より、窒素雰囲気中の質量減少は、ピーク値に若干の違いは見られるものの、水分および揮発分の放出にアレニウス式を適用することで比較的良く表現できることがわかる。

3. イタドリ BIC の基礎燃焼特性

3.1 燃焼実験装置

ボイラー燃焼炉内における燃焼状態を想定し、大気圧下で高温空気流中に置かれたイタドリ BIC の着火および燃焼挙動を調べた。図6に、使用した基礎燃焼実験装置概略を示す。BIC を内径 100mm の燃焼炉内中央に吊るし、BIC 下端面に所定の温度(473~873K)に予熱された空気を吹き付ける。空気流量は 550NL/min. に設定した。供給する予熱空気条件が安定した後、BIC を燃焼炉内に投入し、BIC の質量減少、下端面温度(IR カメラ計測)、および BIC 近傍ガス温度(T/C 計測)を計測した。

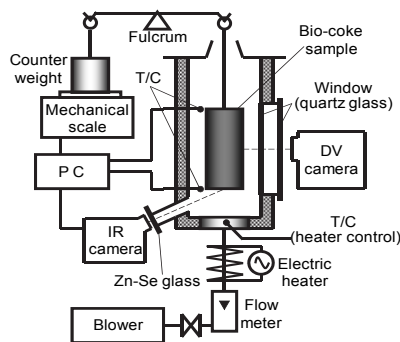


図6 BIC 基礎燃焼実験装置概略

3.2 イタドリ BIC の着火挙動

イタドリ BIC を予熱空気中においた場合、BIC 下端面が赤熱して燃焼する表面燃焼(図7(a))、および BIC 全体が火炎に包まれて燃焼する有炎燃焼(図7(b))、の2つの燃焼形態が観察される。

BIC の質量減少への予熱空気温度の影響を調べた結果を図8に示す。図中、急激な質量減少が見られる部位において BIC の燃焼が観察されている。空気温度 473K では図3の熱分解開始温度 450K より高い空気温度条件であるが、60min.以内に着火は見られなかった。空気温度が 523K-573K の場合、有炎燃焼のみが観察され、質量減少の勾配変化は一段であった。これに対し、空気温度が 598K-873K の場合には、最初に表面燃焼、その後、有炎燃焼と質量減少の勾配変化が二段あることが確認され、供給空気温度により質量減少の時間履歴が異なることがわかる。

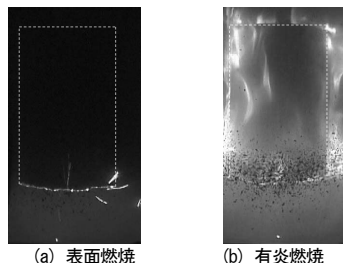


図7 BIC の燃焼形態

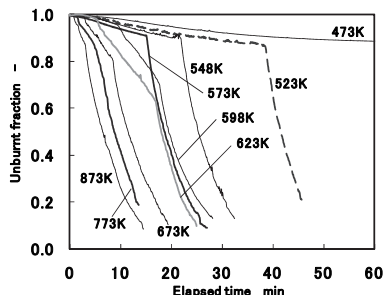


図8 BIC 質量減少への空気温度の影響

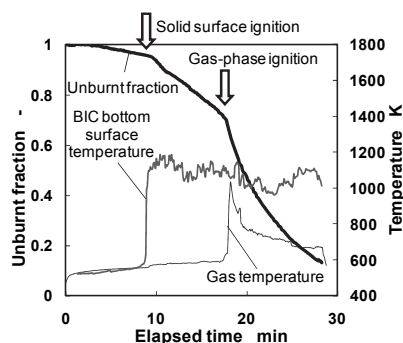


図9 空気温度が高い(598K)場合の着火挙動

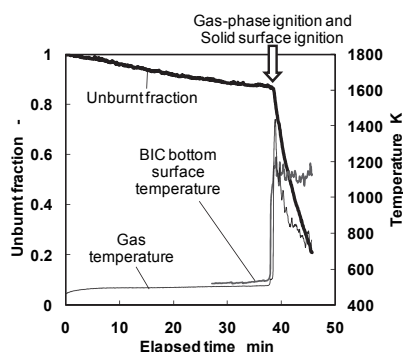


図10 空気温度が低い(523K)場合の着火挙動

空気温度が高い($\geq 598\text{K}$)場合、図9に見られるように、表面着火(約 9min.時)が気相着火(約 17min.時)に先行して生じた。一方、空気温度が低い($\leq 573\text{K}$)場合、図10に見

られるように、長い加熱時間を経た後、表面着火と気相着火がほぼ同時(約 38min.時)に発生するのが観察された。

このように供給空気温度により着火形態が異なるのは、BIC 表面酸化反応による表面温度上昇が開始されるまでに、BIC 内部にどれだけの領域の予熱層が形成されるかによると考えられている⁽¹⁰⁻¹¹⁾。空気温度が高い場合には、大きな熱流速により BIC 表面温度が上昇しやすいが、BIC 内部には表面近傍の狭い予熱領域しか形成されない。これにより、加熱開始後の早い時期に表面着火が生じるが、BIC 内部温度上昇が遅れることから気相着火を生じるのに十分な熱分解ガスが放出されず、気相着火に至らない。一方、空気温度が低い場合には、BIC 表面酸化および表面温度上昇に時間がかかることから、長い時間をかけて BIC 内部の広い領域が予熱される。そして、ひとたび表面酸化反応が開始されると BIC 内部の広い範囲が熱分解温度を超え、気相着火が生じるのに十分な量の熱分解ガスが放出される。この結果から、空気温度が低い場合には表面着火と気相着火がほぼ同時に生じる。これら加熱に対する BIC 内部温度分布の形成過程に BIC の熱拡散率 ($\alpha = \lambda / \rho C$, λ : 熱伝導率, ρ : 密度, C : 比熱) が寄与しており、さらにこれには BIC の持つ高密度という特性が影響しているものと考えられる。

3.3 イタドリ BIC の有炎燃焼時の質量減少速度

気相着火に続いて見られる、有炎燃焼時の BIC 質量減少速度への供給空気温度の影響を調べた。有炎燃焼時の BIC 質量減少速度は、BIC からの熱分解ガス放出速度と密接に関連していると考えられる。図 11 に、有炎燃焼時の質量減少速度の変化を示す。

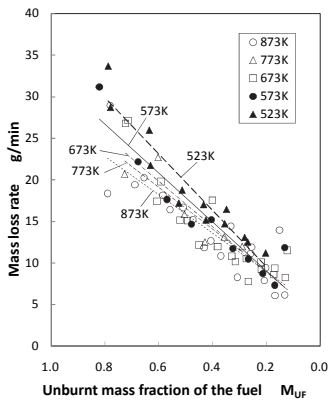


図 11 有炎燃焼時の質量減少速度への空気温度の影響 (空気流量 550 L/min.)

図 11 より、有炎燃焼時の質量減少速度は、供給空気温度が低いほど大きいことがわかる。この傾向はとくに有

炎燃焼開始直後において顕著である。これらは、空気温度が低い方が有炎燃焼時、とくに有炎燃焼開始直後において熱分解ガス放出速度が大きいことを意味しており、上述の着火形態が空気温度により異なる要因とも合致する。すなわち、有炎燃焼開始前の予熱領域の広さが有炎燃焼時の熱分解ガス放出速度、ひいては質量減少速度に影響を与えるものと考えられる。

熱的に厚いバイオマス燃料の燃焼に関して、従来幾つかの研究がなされている⁽¹⁴⁻¹⁵⁾が、予熱過程の違いによる燃料内部温度分布の影響に関して考慮されているものは見られない。上で述べたように、高密度、大きな寸法など熱的に厚いバイオマス燃料の着火および燃焼過程に予熱履歴が少なからず影響を与えるため、この影響について十分に考慮する必要のあることがわかる。

4. イタドリ BIC の熱分解ガス放出特性

BIC 熱分解ガス中の水分および揮発分割合は気相着火のし易さや燃焼速度等に影響を与えることから、水分と揮発分それぞれの放出速度を別々に見積もることは BIC の着火および燃焼特性を把握する上で意義深い。BIC 加熱にともなう水分と揮発分それぞれの放出特性を精度よく表現出来るモデル構築を試み、さらにそのモデルを用いて BIC 含水率の水分と揮発分それぞれの放出特性への影響を調べた。

4.1 小型 UFA(Universal Flammability Apparatus)実験装置

BIC 試料を窒素雰囲気中において熱流速一定にて加熱した場合の質量減少を調べるため、小型 UFA⁽¹⁶⁾実験装置を用いて加熱実験を実施した(図 12)。BIC 下端面から採取した試料 ($\phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$) を外径 35mm, 内径 33mm のステンレス製正方形試料ホルダー中央に、断熱材を介して固定した。試料上部に設置されたタングステンランプヒータにて BIC 試料表面を加熱し、電子天秤により試料の質量減少を測定した。予め Gardon 型熱流束計を用いて加熱面に入射する熱流束を検量した。サンプルホルダー周囲を石英管で覆い、試料下方より窒素ガス (50NL/min.) を供給することで BIC 試料の外気による酸化を防いだ。

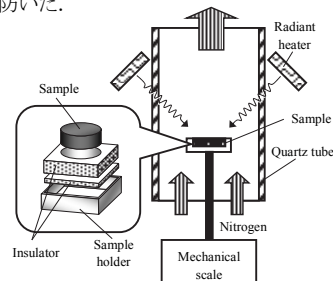


図 12 小型 UFA 実験装置概略

4.2 熱分解ガス放出特性の解析モデル

円柱 BIC 試料の片側端面を輻射加熱した際の、試料からの水分および揮発分放出を見積もる一次元解析モデルを作成し、小型 UFA 実験を模擬する数値計算を行った。周囲を断熱された試料の片側端面 ($x=0$ mm) を一定の熱流束で加熱し、BIC 試料内部温度上昇、水分および揮発分放出を見積もった。試料サイズは UFA 実験と同様 $\phi 20\text{mm} \times 10\text{mm}$ の円柱形状、BIC 初期密度 $\rho = 1300 \text{ kg/m}^3$ 、BIC 初期含水率 $\text{MC} = 11.1\%$ とした。解析には以下に示す仮定を用いた。(a) モデルは一次元として扱い、半径方向への温度分布は生じない。(b) 試料周囲 (とくに加熱面) の周囲ガス流れの影響は無視する。(c) 水分の蒸発潜熱は考慮するが、燃料の熱分解および酸化にともなう反応熱は考慮しない。(d) 水分および揮発分の放出速度 (熱分解パラメータ) はそれぞれアレニウスの式で与え、各々ガス化すると直ちに BIC 加熱面から放出される (但し放出ガスは入射熱流束には影響を与えない)。(e) 熱分解ガス放出により試料質量は減少するが、体積は不変とする (密度が減少する)。(f) 試料の熱物性値の温度依存性は考慮しない。(g) 試料加熱面表面には灰色体近似を適用する。試料内部のエネルギー保存式、水分と揮発分に関する質量保存式を考慮し、陽解法を用いて式を離散化し計算を行った。境界条件は加熱面側では輻射入熱と放射熱損失を考慮し (λ ; 熱伝導率, T ; 温度, ε ; BIC 試料表面の放射率(0.95 と仮定), q ; 加熱熱流束, σ ; ボルツマン定数, T_s ; BIC 試料加熱面温度), 他端面側では断熱とした。

本研究で使用したイタドリ BIC の熱伝導率(λ)および比熱(C)は未知であるが、次に示す UFA 実験結果と本解析モデルを用いた計算結果の熱分解ガス放出のピーク時間が一致するよう与えた。この際、これらの物性値は、木材に対して知られている値⁽⁷⁾の範囲に納まるように与え、 $\lambda = 2.200 \times 10^{-4} \text{ W/mmK}$, $C = 1300 \text{ J/kgK}$ とした。

4.3 熱分解ガス放出速度の時間変化

小型 UFA を用いた加熱実験結果と、本研究で用いた解析モデルによる計算結果の比較を行った。図 13 に、加熱熱流束 50 kW/m^2 の場合の比較を示す。計算により得られた質量減少は、小型 UFA 実験結果と比較して放出の開始時期および放出ピークに若干の差異は見られるものの、比較的傾向を表現出来ていることがわかる。BIC 試料から放出されるガス (水分+揮発分) 量は、加熱開始からある期間は比較的一定に近い値を示すが、その後 (図 13, 4.7 min. (計算値) 経過後) 急激に増加しピークを示す。同条件における BIC 試料内部温度の変化 (計算結果) を

図 14 に示す。本研究で使用した BIC 試料は有限の長さ (10 mm) を持ち、かつ水分を約 10 wt% 程度含有する。水分の蒸発する温度 373 K 位置の時間推移を見ると、試料全体が 373 K 以上に加熱されるまでの時間すなわち試料中の水分が蒸発するまでの時間はおおよそ 4.7 min. であることがわかる。また 4.7 min. 経過後には急激な試料温度上昇が見られる。このことから、有限長さの BIC 試料を加熱する場合、試料中に水分が残っている間は試料内部の温度上昇が緩やかであるが、水分が抜けきった後に急激な温度上昇が見られるようになることが分かる。仮に BIC 試料が無限長さを有している場合には、緩やかな内部温度上昇が続き放出ガス量は一定の値を維持するものと予想される。BIC 試料の水分放出完了後の急激なガス放出速度の増大は試料長さが有限であることに起因していると考えられるため、以降の議論ではこの急激なガス放出速度増大がみられる以前の時間について扱う。

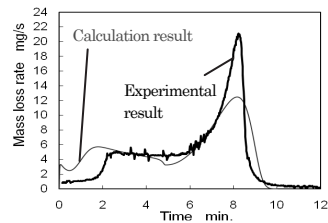


図 13 実験結果と計算結果の比較

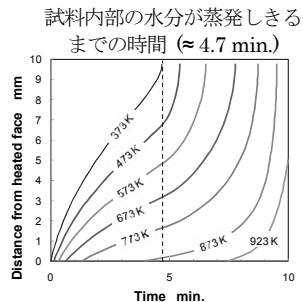
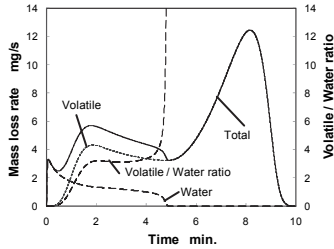
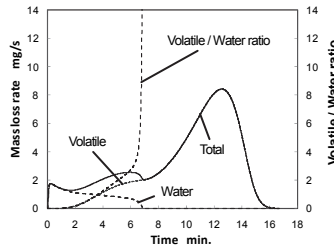
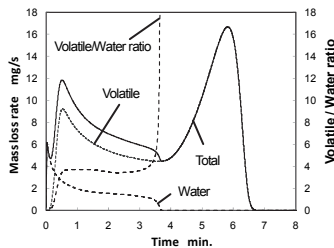


図 14 BIC 試料内部温度変化 (50 kW/m²)

図 15 に、BIC 試料からの揮発分および水分放出速度の計算結果を示す。加熱開始後すぐに水分の放出が始まり、その後緩やかに放出量は減少している。揮発分放出は水分の放出にわずかに遅れて開始し、早い時期 (1.8 min. 程度) に小さなピークを示した後に緩やかに減少している。揮発分/水分の放出速度比を同時に示したが、加熱開始後 1.8 min. から 4 min. の間に総ガス放出速度は緩やかに減少している一方で揮発分/水分比はほぼ一定であること、すなわち放出ガス中の水分割合はほぼ一定であることがわかる。

図 15 放出ガス中の揮発分および水分 (50 kW/m²)図 16 放出ガス中の揮発分および水分 (25 kW/m²)図 17 放出ガス中の揮発分および水分 (100 kW/m²)

4.4 熱分解ガス放出速度への加熱熱流束の影響

図 16, 17 に 25 kW/m² および 100 kW/m² の計算結果をそれぞれ示す。加熱熱流束が小さい図 16 (25 kW/m²) では図 15 (50 kW/m²) とは異なり揮発分放出が緩やかに開始され早い時期の揮発分放出速度のピークは見られない。これは 25 kW/m² の場合には加熱熱流束が小さく、BIC 加熱面付近の温度上昇が遅れることにより揮発分ガス放出も遅れるためと考えられる。この結果、放出ガス中の揮発分/水分比は最初小さく、その後徐々に上昇することになる。一方、加熱熱流束が大きい図 17 では、加熱開始後の早い時期に揮発分ガス放出の大きなピークが現れ、総ガス放出速度も大きくなる。この時、揮発分ガス放出開始後の揮発分/水分比が時間によらずほぼ一定の値で推移する、すなわち放出ガス中の水分割合は大きく変化していない。このときの揮発分/水分比は 3.7 程度であり、BIC 本来の値 (7.0 程度) に比べて小さく、水分が揮発分に先行して放出されていることが窺える。この要因として、BIC の熱拡散率が十分大きく試料加熱側が揮発分放出温度に達するよりも試料内部が水分蒸発温度に達し易いことが挙げられる。水分が先行して放出され易

いことから、本研究の範囲ではこの期間に得られる放出ガスは、BIC 本来の揮発分/水分割合から予想されるよりも着火、燃焼し難い組成であると考えられる。

5. 結言

イタドリを原料とする高密度固体バイオマスブリケット(BIC)の熱分解、着火および燃焼特性を調べた。その結果、着火前の加熱履歴(加熱速度)が BIC 内部温度分布、放出ガス成分(揮発分/水分割合)については着火形態および燃焼特性に大きく影響することがわかった。今後 BIC の利活用を進める上で、これら熱特性と BIC 製造上の特性から、最適な製造・燃焼形態を調査する必要がある。

参考文献

- (1) C.Wang, F.Wang, Q.Yang, R.Liang, "Biomass and Bioenergy" 33, (2009), pp. 50-56.
- (2) S.Sadaka, S.Negi, "Environmental Progress and Sustainable Energy" 28-3 (2009), pp.427-434.
- (3) T.Honjo, T.Ida, M.Fuchihata, H.Sano, "Journal of the Japan Institute of Energy" 84 (2005), pp.142-148.
- (4) P.Gilbert, C.Ryu, V.Sharif, J.Swithenbank, "Fuel" 88 (2009), pp. 1491-1497.
- (5) O.C.Chin, K.M.Siddiqui, "Biomass and Bioenergy" 18 (2000), pp. 223-228.
- (6) D.Singh, "Agricultural wastes" 13 (1985), pp.189-196.
- (7) 永橋, 村上, 雑賀, "日本燃焼学会誌 (in Japanese)" 51 (158) (2009), pp.310-317.
- (8) T.Ida, A.Nakanishi, Osaka TLO, Patent No. 4088933 (2006) Japan.
- (9) 伊東, 酒井, 井田, 藤田, "日本燃焼学会誌" 第 53 卷 164 号 (2009), pp.1-6.
- (10) H.Ito, Y.Sakai, T.Ida, Y.Nakamura, O.Fujita, "Proc. ASME/JSME 8th Thermal Engineering Joint Conference" (2011), AJTEC2011-44145.
- (11) H.Ito, Y.Sakai, T.Ida, Y.Nakamura, O.Fujita, "J. Thermal Sci. Tech." Vol.6, No.1 (2011), pp.111-122.
- (12) I.Oberberger, G.Thek, "Biomass and Bioenergy" 27 (2004), pp.653-669.
- (13) E.Kharbat, K.Ammalmai, C.Gopalakrishnan, "Combust. Flame" 100 (1995), pp.413-421.
- (14) M.J.Hagge, K.M.Bryden, "Chem. Eng. Science" 57 (2002), pp.2811-2823.
- (15) A.Ouedraogo, J.C.Mulligan, J.G.Cleland, "Comb. Flame" 114 (1998), pp.1-12.
- (16) 小張, 他, "日本火災学会研究発表会概要集" (2010), p.386.
- (17) 日本機械学会, "伝熱工学試料 改訂第 4 版", p.322.



次世代機械材料「金属ガラス」の特性と加工

寺島 岳史*

Properties and Processing of Metallic Glass

Takeshi TERAJIMA*

1. 緒言

金属ガラスはアモルファス合金の中でも特にガラス形成能が高く、明瞭な過冷却状態を示す合金の総称である。金属ガラスは三つの経験則に当てはまる特定の合金組成において多く見いだされている^(1,2)。

- (1) 3成分以上の多元系である
- (2) 構成原子の原子半径が互いに約12%以上異なる
- (3) 構成元素同士が負の混合熱をもち、化合物がエネルギー的に安定である

現在までに Mg 基⁽³⁾, Zr 基^(4,5), Fe 基^(6,7), Pd 基⁽⁸⁾, Ni 基⁽⁹⁾をはじめとした多数の金属ガラスが開発されている。

一般的にバルク金属ガラスは液相の無秩序な原子配列を凍結するために合金溶湯を急冷凝固して作製する。金属ガラスは融点×0.6程度の温度領域において準安定な過冷却状態が存在するため従来のアモルファス合金と比較してアモルファスを形成（ガラス化）しやすい、大小の原子半径を持つ構成元素が混在して、元素間に負の相互作用が働いている液体では無秩序充填が高まると共にその局所構造が平衡状態の結晶相とは異なる長範囲相互作用を持ったものになることが異常散乱X線回折法などを用いた構造解析により明らかにされている^(10,12)。その結果、固/液界面エネルギーが増大して結晶の核生成が抑制される。また拡散能が低下して粘性が増大する。結晶化を起こすためには長周期の原子再配列が必要であるが拡散能が低下している過冷却状態ではその再配列が困難であるため金属ガラスはアモルファスを形成し易い。

ガラス形成能の尺度としてしばしばガラス化臨界冷却速度 R_c が用いられる。表1に代表的な金属ガラスの作製可能な最大の厚みと、臨界冷却速度 R_c を示した。従来

の Au-Si 系アモルファス合金の R_c は数万 K/s 以上であるのに対し、Fe 基金属ガラスの R_c は約1000K/s, Zr 基金属ガラスの R_c は 1-100K/s, Pd 基金属ガラスの R_c は 0.1K/s である。従来のアモルファス合金は R_c が高いため厚さ 50 μm 以下の箔帯や直径 100 μm 以下の線材しか得られなかったが、金属ガラスは比較的遅い冷却速度でもアモルファスを形成するため合金種によってはセンチメートル級の大きさを持つバルクアモルファス体の作製が可能である。バルク金属ガラスの出現はアモルファス合金の産業応用を拡大するだけでなく、接合や加工を可能にした点で重要な意味を持つ。

2. 金属ガラス

2.1 熱的挙動

図1に金属ガラスの典型的な熱的挙動を示した。金属ガラスは非平衡材料であるため同じ温度でも液相から急冷した場合と、室温から加熱した場合では相変態の様相が異なる。つまり液相から急冷すると準安定な過冷却状態を経てアモルファスのまま非平衡凝固する。一方で金属ガラスを室温から徐々に加熱していくとガラス転位温度 T_g 付近において吸熱して過冷却状態に移行する。更に昇温して結晶化温度 T_x に達すると直ちに結晶化して原子再配列による余剰エネルギーを放出しながら熱力学的

表1 金属ガラスの最大ガラス化直径と臨界冷却速度

Alloy systems	Maximum thickness (mm)	Critical cooling rate R_c (K/s)
Au-Si	50 μm	>10000
Fe-(Al, Ga)-(P, C, B, Si, Ge)	3	1000
Mg-Ln-(Ni, Cu) (Ln=lanthanide)	7	400
Zr-Al-TM	30	1-100
Pd-Cu-Ni-P	75	0.1

*准教授 機械工学科

Associate Professor, Dept. of Mechanical Engineering

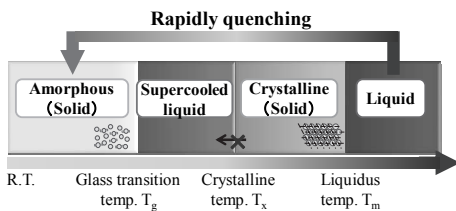


図1 金属ガラスの熱的挙動

に平衡な金属間化合物を生成する。従来のアモルファス合金がアモルファス相から直接結晶相に転移するのに対し、金属ガラスは過冷却状態を経てから結晶化する点で様相が異なる。過冷却状態では温度にもよるがチューインガム程度の流動性を示すため、融点よりも低い温度で超塑性加工や接合などが可能である。過冷却状態は結晶金属には存在しないため、全く新しい加工プロセスの創成が期待できる。金属ガラスのアモルファス相と過冷却状態は可逆的に転移するが、一度結晶化すると再度液相から臨界冷却速度 R_c 以上で急冷しない限りアモルファス相には戻らない。これが金属ガラスの接合、加工を難しくしている。

2.2 特徴

図2に金属ガラスと結晶金属の典型的な応力-歪み曲線を示した。金属ガラスは原子配列が不規則性で特定のすべり面が存在しないため類似する結晶合金よりも高強度で耐疲労特性に優れ、歪みに対して破断まで弾性的に変形する。また弾性率は類似する結晶合金と比較して概ね1/3であるが引張強度は3倍を有する。例えばMg合金の強度が300MPaであるのに対しMg基金属ガラスの強度は800MPaであり、SUS304 ステンレス鋼が1400MPaなのに対しFeCoBSiNb 金属ガラスは4400MPaである。金属ガラスは弾性限界が高いため歪みエネルギーの蓄積

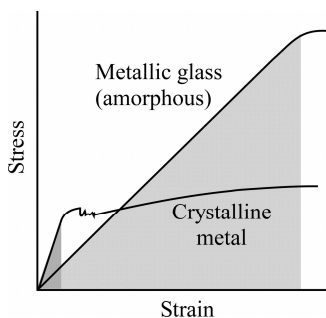


図2 金属ガラスと結晶金属の一般的な応力ひずみ曲線

限界(図2の塗りつぶし部分)が高く、スプリングなどの高反発材料として実用化されている⁽¹³⁾。

また金属ガラスには結晶粒界が存在しないことから均質な酸化被膜を形成する。そのためZr, Ti, Cr, Alなどを含む金属ガラスは耐食性に極めて優れる。既にFe₄₃Cr₁₆Mo₁₆C₁₅B₁₀ 金属ガラスは、工場のはんだ浴槽の耐食内壁として実用化している。しかしながら耐食性に優れることは、裏を返せば反応性に乏しいことでもあり、はんだ接合が困難な事を意味している。はんだ接合を可能にする金属ガラスの表面改質については後述する。

その他にも金属ガラスは水素吸蔵性⁽¹⁴⁾、水素透過性⁽¹⁴⁾、軟磁気特性⁽¹⁵⁾などを示す。そのため構造材料、微小機械部品(MEMS)、燃料電池セパレータ、高純度水素分離膜、磁気ヘッド、生体材料などの幅広い分野で産業応用⁽¹⁶⁾が期待されている。

このように金属ガラスは様々な優れた特性を持つが、接合を始めとする実装技術が確立していないため実用化が遅れていた。この問題に対し現在までにレーザ溶接⁽¹⁷⁾、⁽¹⁸⁾、電子ビーム溶接⁽¹⁹⁾、摩擦圧接^(20, 21)、摩擦攪拌接合^(22, 23)、超音波接合⁽²⁴⁾、パルス通電圧接⁽²⁵⁾などによる金属ガラスの接合が試みられ、合金の種類と大きさに制限は有るが溶接に成功している。

2.3 金属ガラスの接合

金属ガラスを結晶化させること無く溶接するためには、継手の溶融部を臨界冷却速度 R_c 以上で急冷する必要がある。もし R_c よりも遅いと直ちに結晶化して脆い金属間化合物を生成する。金属間化合物の生成は継手を脆弱化するため通常は望まれない。そこでこれまでに金属ガラスの溶接法が幾つか検討されてきた。接合法は温度によって液相接合、過冷却液体接合、低温接合に大別される。

図3に金属ガラスの一般的なCCT(連続冷却相変態曲線)曲線を示した。金属ガラスは液相から冷却する際に温度履歴がCCT曲線よりも左側を通ればアモルファスを形成し、交差または右側を通れば結晶化を起こす。つまり液相接合においてCCT曲線の先端(ノーズ)に交差しないような冷却速度で急冷すれば継手の結晶化を防ぐことができる。しかしながら溶融部の周りには必ず熱影響部(HAZ)が存在し、例え溶融しなくても温度履歴がCCT曲線に交差すれば結晶化する。溶融部は溶融によって構造緩和の履歴が初期化されるが、熱影響部は構造緩和が進行し続けているので結晶化の注意が必要である。

液相接合の例としてはレーザ溶接や、電子ビーム溶接などが挙げられ、現在までに板材や箔帯のビードオンプレート溶接が可能である。これらは高速に溶接すること

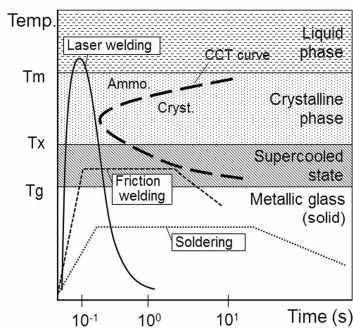


図3 金属ガラスの連続冷却変態曲線 (CCT 曲線) と各種接合法の温度履歴

が可能であるが、一方でレーザービームが貫通する薄板や箔帯にしか適用できない。

過冷却状態でも温度履歴が CCT 曲線よりも左に位置すれば過冷却状態を保つことができる。合金の種類によっては数分の潜伏期間があるが構造緩和の進み具合によっては極端に短くなる。温度が T_g 以下になると急速に粘性が低下し、 T_x 以上になると直ちに結晶化する。そのため過冷却状態接合は継手の温度を T_g から T_x の範囲に制御する必要がある。過冷却液体接合の例としては摩擦圧接、摩擦攪拌接合、超音波接合が挙げられる。摩擦圧接は突合せた試験片を相対的に回転させて発生した摩擦熱で接合する接合法である。摩擦により摺動面は発熱するが、一方でガラス転位温度に達すると過冷却状態に移り粘性率が低下するため摩擦力が減少する。結果的にこれらのバランスが釣り合い、継手はガラス転位温度付近に自発的に保たれるとされている。過冷却状態の粘性流動を利用して接合を行い、過冷却の潜伏時間内に摺動を止めれば急冷することなくアモルファスの継手を得ることができる。

低温接合の例としてははんだ接合が挙げられる。はんだ接合 (例えば SnAgCu はんだの接合温度は約 573K) は金属ガラスの T_g (Zr 基金属ガラスの T_g は約 680K) 未満で実施されるので金属ガラスを熱的に結晶化させることなく接合が可能である。また金属ガラスを変形させずに接合できる唯一の接合法である。

既に述べたように金属ガラスは機械的性質、化学的性質、磁気的性質、過冷却状態の粘性流動性などにおいて従来の結晶金属には見られない特異な性質を有している。これらの特性を利用してチョコレート⁽²⁶⁾、ゴルフクラブヘッド⁽²⁷⁾、テニスラケット、携帯電話用筐体⁽²⁷⁾、光ファイバー接続端子⁽²⁸⁾、光学ミラー⁽²⁹⁾などに応用されている。これらの多くは金属ガラス単体を利用したものであるが、

更に応用を広げるためには金属ガラスを適材適所で接合して複合的に用いるのが有効であると考えている。そのためには金属ガラスを加工 (接合、切削、成形を含む) できなければ真価を発揮することはできない。次の章では金属ガラス加工の一端として金属ガラスの溶射コーティング、及び金属ガラス表面の Cu メタライズを紹介する。

3. 金属ガラスの溶射コーティング

3.1. 高速フレイム溶射 HVOF による複合金属ガラス皮膜の作製

金属ガラスの原子配列は長周期的な規則性を持たず特定のすべり面が無いため破断まで弾性変形をして高強度である。また結晶粒界が無いため粒界腐食が起こりにくく耐腐食性に優れる。このような優れた特性を持つ金属ガラスを各種材料表面にコーティングすれば母材の特性を維持しながら表面に強度と耐食性を付与することができる。

高速フレイム溶射 HVOF (High Velocity Oxygen Fuel Spraying) は緻密な厚膜を高速に得られることから産業界で注目されている。HVOF は灯油などの燃料を燃焼させたフレイムに各種原料粉末を混合して加熱と加速を行い、基板上に吹き付けて皮膜を得る溶射法である。プラズマ溶射よりも相対的にフレイム温度が低いことに特徴がある⁽³⁰⁾。本研究は HVOF を用いた $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ 金属ガラス溶射皮膜の作製、及び WC/12Co サーメットを複合化してその摩擦係数の低減と耐摩耗性の向上を行うことを目的としている。

3.2. 方法

WC/12Co サーメット粉末 ($\phi 5-25\mu m$) は焼結バルクから造粒した。 $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ 金属ガラス粉末 ($\phi 10-25\mu m$) はアーク溶解で合金化した母合金からガスアトマイズ法で作製した。示差走査熱量測定 (DSC) で測定した $Fe_{43}Cr_{16}Mo_{16}C_{15}B_{10}$ 金属ガラスの T_g 、 T_x はそれぞれ 875K、941K であった。本実験で用いた高速フレイム溶射装置の概形を図 4 に示す。混合した原料粉末を灯油/酸素フ

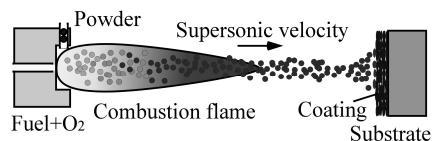


図4 高速フレイム溶射 (HVOF)

レームに導入して加熱すると同時に超音速まで加速して基板に衝突させることで皮膜を形成する。基板は表面をブラスト加工したステンレス鋼 SUS304 (厚み 5 mm) を用いた。作製した複合溶射皮膜の組織は走査型電子顕微鏡、光学顕微鏡、X 線回折(XRD)で評価した。硬さはビッカース硬さ試験機で行った。摩擦係数測定と摩耗量測定は、ボールオンディスク摩耗試験機と往復摺動試験機で行った。

3.3. 複合溶射皮膜と摩耗特性

原料粉末に WC/12Co を 0, 5, 10, 20% の比率で混合して成膜すると、それぞれ 0, 2, 4, 8% の WC/12Co が皮膜に内包された。おおよそ原料粉末の WC/12Co 含有率の 40% が皮膜に取り込まれる。皮膜中の WC/12Co の含有量はフレームの燃焼温度を上げるに依り増加するが、アモルファスの $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 皮膜が得られる温度条件を優先させるとフレーム温度の上限を低く設定する必要があるため WC/12Co の取率をある程度低下させることは避けられない。

図 5 に WC/12Co を 10% 含む原料粉末と得られた溶射皮膜の XRD の結果を示した。回折角 35° から 50° にアモルファス特有のハローパターンが観察される。これは原料の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス粉末がアモルファスを維持したまま皮膜を形成していることを意味している。HVOF 法では大部分の金属ガラス粉末が融点に達しておらず、過冷却液体状態域 ($\Delta T = T_x - T_g = 66\text{K}$) で飛行しながら基材に超音速で衝突、偏平化してガラス相の皮膜が得られる⁽³⁰⁾。溶射皮膜の形成を原料粉末同士の微視的な接合と考えれば、過冷却状態で粘性流動性を持った金属ガラスが衝撃で超塑性変形しながら接合したと捉えるこ

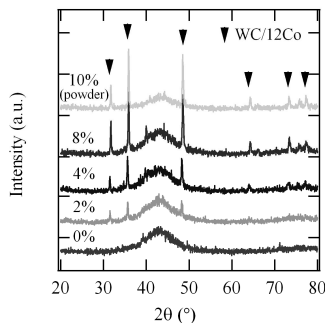


図 5 WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合溶射皮膜の X 線回折パターン⁽³¹⁾

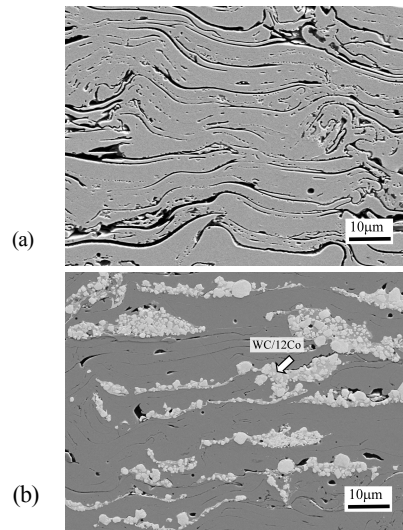


図 6 (a) 0%WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 及び (b) 8%WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合化皮膜の断面 SEM 像⁽³¹⁾

とができる。過冷却液体接合では急冷の必要ないので均質なアモルファスの皮膜を比較的容易に得ることができる。これは金属ガラス特有の性質を巧みに利用したプロセスである。

図 6 に WC/12Co を (a)0%-、及び (b)8% 含む WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス複合溶射膜の断面写真を示した。WC/12Co が 0% ではラメラ状の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス層がトラバースごとに積み重なった組織を形成し、層間には比較的多くの空隙が観察された。一方で WC/12Co を 8% 含む皮膜は緻密化している。高い運動量を持つ WC/12Co が $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスとの衝

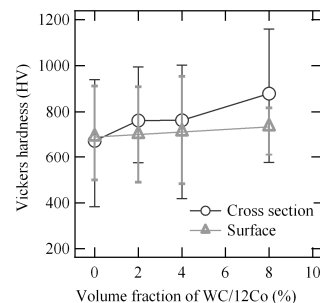


図 7 WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合溶射皮膜の断面の Vickers 硬さ⁽³¹⁾

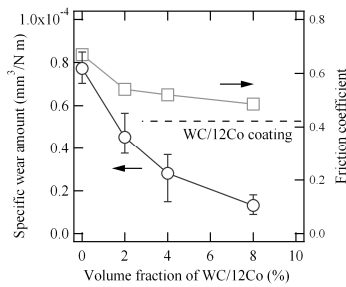


図8 摩擦係数と比摩耗量⁽³¹⁾

突することにより高密度化を促がしている。それに従い見かけの Vickers 硬さも向上して、WC/12Co の含有量を 0 から 8% に増加すると皮膜表面の Vickers 硬さは 660HV から 870HV に上昇した(図 7)。一方で断面の見かけ硬さは、WC/12Co 量に関わらず 660HV 前後で変化の幅はほとんど無かった。これらの異方性は WC/12Co が偏平化して皮膜を形成していることに起因している。

図 8 に比摩耗量と摩擦係数を示した。比摩耗量は WC/12Co を 0 から 8% に増加すると $0.8 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$ から $0.1 \times 10^{-4} \text{mm}^3/\text{Nm}$ に低減する。摩擦係数も 0.65 から 0.5 に低減され WC/12Co 単体の摩擦係数である 0.42 に近接していくことが分かった。図 9(a) に摩耗試験後の $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの摩耗痕を、(b) に WC/12Co-

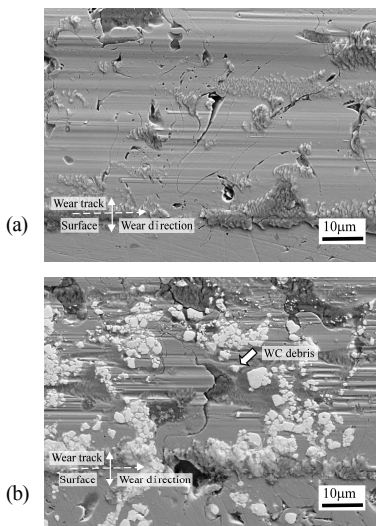


図9 摩耗試験痕 (a) $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ (b) 8% WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 複合溶射皮膜⁽³¹⁾

$\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス複合皮膜の摩耗痕を示した。 $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラスの摩耗痕には一部に島状の付着物が観察された。摩耗による局所荷重と熱により過冷却状態に移行した金属ガラスが凝着したためと推測している。一方で WC/12Co- $\text{Fe}_{43}\text{Cr}_{16}\text{Mo}_{16}\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ 金属ガラス複合皮膜は金属ガラス単体よりも深い摩耗傷が摺動方向と平行に観察されていることから WC/12Co の一部が脱落して摩耗に関与していると考えられる。

金属ガラス特有の過冷却状態を適当に利用すれば良質なアモルファスの皮膜を比較的簡単に得ることができる。またサーメット粉末を複合化すれば金属ガラス皮膜に耐摩耗性、硬さ、摩擦係数の低減などの特性を追加することが可能である。

4. 金属ガラス表面の Cu メタライズ

4.1. 金属ガラスの低温接合

金属ガラスの汎用的接合法としてはんだ接合がある。はんだ接合が有利な点は低温接合が可能なことである。例えば鉛フリーはんだ Sn-3Ag-0.5Cu は約 573K で接合が可能で、これは多くの金属ガラスのガラス転位温度よりも低いため熱的な結晶化を起こすことなく接合することができる。しかし問題点は Cu-Zr 系金属ガラス (例えば $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$) の表面は強固な酸化被膜で覆われているためはんだが全くぬれないことである。

金属ガラスの酸化被膜とはんだによるぬれ性の関係については既に幾つかの報告がある。A. Imai らは $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ 金属ガラスに対して超高真空中で Ar イオンビームスパッタリングを行い表面の酸化被膜の除去を行った。そこに Ag 薄膜を数 nm 堆積させると大気に曝した後もはんだによるぬれが良好に保たれることを明らかにした⁽³²⁾。H. Nishikawa らは鉛フリーはんだによる各種金属ガラスのぬれ性について調査を行い、Pd 基以外の Zr 系金属ガラスなどは酸化被膜が強固なため全くぬれないことを報告している。そして酸化被膜の除去を目的として各種フラックスの併用なども試みているがぬれ性を改善するまでには至っていない⁽³³⁾。H. Abe らは Cu-Zr-Ti 系金属ガラスをフッ酸に浸漬して、イオン化傾向の違いから Zr と Ti を選択溶解して表面に Cu 薄膜を析出させる事に成功している⁽³⁴⁾。ただし得られた Cu 薄膜は多孔質であり、尚且つ金属ガラスの酸化被膜上に堆積していたため、Cu 薄膜がはんだに溶解すると酸化被膜が露出してぬれが極端に悪化する問題があった。S. Tamura らは、はんだ浴槽に浸した Zr 系金属ガラスに対し超音波を与えてキャビテーション効果により物理的に酸化被膜を除去する

実験を行った⁽³⁵⁾。その結果はんだをぬらすことには成功したが超音波ホーンの極近傍のみしか被膜除去効果がないなど実用面での課題は多い。これらに共通する問題点は、金属ガラスが大気と接触して一度酸化被膜が形成すると除去は相当困難な事である。そこで我々は酸化被膜が形成する前の溶湯の段階で Cu 箔を溶着することで酸化被膜の形成を抑止するアイデアを着想した。本章では $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに対する Cu 箔の溶着、微細組織、温度履歴シミュレーションについて論じる。

4.2 試料作製方法

$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ (atom%)母合金は純度 99.9%以上の原料金属をアーク溶解して作製した。示差走査熱量測定 DSC で予め測定した $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの熱物性値はガラス転位温度 $T_g=682\text{K}$ 、結晶化温度 $T_x=787\text{K}$ 、平衡相の液相点温度 $T_m=1143\text{K}$ である。

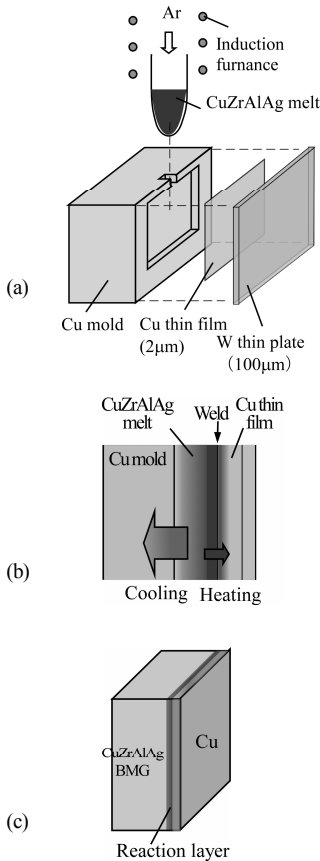


図 10 Cu メタライズ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの (a) 作製方法, (b) クラッド過程の概念図, (c) 完了

Cu 箔の溶着プロセスは真空容器内で実施されその概略を図 10 に示した。(a)十分な大きさを持つ Cu 鋳型の側面に $30 \times 25 \times 2\text{mm}$ の凹みを切削加工する。Cu 箔 (膜厚 $2\mu\text{m}$) を均一に貼り合わせたタンガステン支持板 (板厚 $100\mu\text{m}$) でその凹みを塞いで固定する。その後 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 母合金を石英管ノズル内で誘導加熱溶解して、溶湯が 1473K になった時点で Cu 鋳型の凹みと Cu 箔との間隙に射出鋳造する。(b)Cu 箔 (融点 1356K)は溶湯の余熱で瞬時に半溶融して金属ガラス溶湯と溶着する。一方で溶湯は Cu 鋳型に抜熱されて急冷凝固する。(c)結果的に Cu 箔の溶着と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のガラス化を同時に進行させることができる。W 薄板は融点が高いため溶着には直接関与せず、後で簡単に取り外すことができる。

Cu 箔と $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの溶着界面の微細構造は透過型電子顕微鏡 TEM (JEOL, JEM-4000EX)、走査型電子顕微鏡 SEM (HITACHI, SU-70) を用いて分析した。また Cu 溶着膜による酸化被膜形成の抑止効果を検証するためにオージェ電子分光 AES (ULVAC PHI, PHI680S) を用いて酸素濃度の表面深さプロファイルを測定した。ぬれ性は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス上に Su-3Ag-0.5Cu はんだを 543K で 1 分間にぬらした後にぬれ広がりを観察して評価した。

4.3 温度履歴の計算方法

Cu 箔および $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスが溶着過程で経た温度履歴を明らかにするために一次元非定常熱伝導計算を行った。金属ガラス試験片は平面寸法 ($30 \times 25\text{mm}$) に対して厚み (2mm) が小さいため、厚み方向を軸とした一次元モデルと見なした。材料区分と設定値はそれぞれ

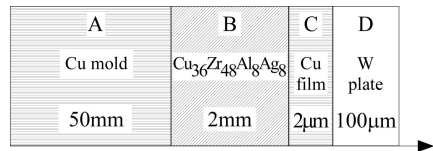


図 11 溶湯付近の計算モデル

表 2 材料データ

Region	Material	Thickness	Initial temperature (K)	Thermal diffusivity (m^2s^{-1})
A	Cu	50 mm	300	1.2×10^{-6} (300K) - 3.3×10^{-5} (1503K)
B	$\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$	2 mm	1473	2.8×10^{-6} (300K) - 5.6×10^{-6} (1475K)
C	Cu	$2\mu\text{m}$	300	1.2×10^{-6} (300K) - 3.3×10^{-5} (1505K)
D	W	$100\mu\text{m}$	300	6.6×10^{-5} (300K) - 3.5×10^{-5} (1400K)

れ図11と表2にまとめた。区分は順にCu鑄型(厚み:50mm)/Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラス(2mm)/Cu箔(2μm)/W薄板(100μm)とした。それぞれの区分に設定したメッシュにフーリエの式(1)を適用して差分法により温度の時間変化を計算した。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \quad (1)$$

ここで T, t, x, q, a はそれぞれ温度, 経過時間, 位置, 内部発熱, 熱拡散率である。溶着プロセスは真空容器内で行われるためCu鑄型とW薄板の外壁は断熱境界とした。金属ガラス溶湯を鑄込んだ瞬間を $t=0s$ として, 溶湯の初期温度は1473Kとした。Cu鑄型, Cu箔, W薄板は300Kとした。Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスの熱拡散率(300K~1450K)は類似した特性を持つCu₃₀Zr₅₅Al₁₀Ni₅金属ガラスの値を引用した⁽³⁶⁾。Cuの熱拡散率は固相から液相までの連続した温度域(300K-1505K)でその比熱と熱伝導率の積から算出した^(37, 38)。Wの熱拡散率も同様に算出した(300K-1400K)⁽³⁸⁾。非平衡凝固では原子配列の構造緩和が進む前に凍結されるため結晶化に伴う熱放出(DSCで測定した結晶化エンタルピーは $\Delta H=3.6 \text{ kJ/mol}$ ⁽³⁹⁾)は無く, また冷却速度が極端に速いので潜熱は加味していない。

4.4 溶着界面の微細組織

作製した試験片の溶着面は銅光沢を示し, ほぼ全面が溶着した。図12はCu箔溶着Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスの断面SEM像である。中央の黒色部分がCu箔で, 下半分の灰色部分がCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスである。Cu箔とCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスは広い範囲でボイドが観測されず金属組織的に連続的に接合している。Cu箔は完全に合金化することなく溶着していることから, 組成の相互拡散が進む前に溶着が完了したと推測される。一般にス

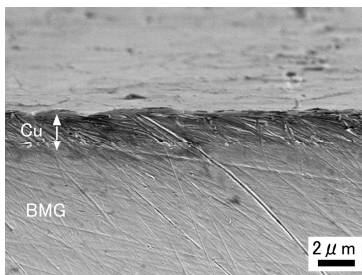


図12 CuメタライズCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスの断面SEM像⁽⁴⁰⁾

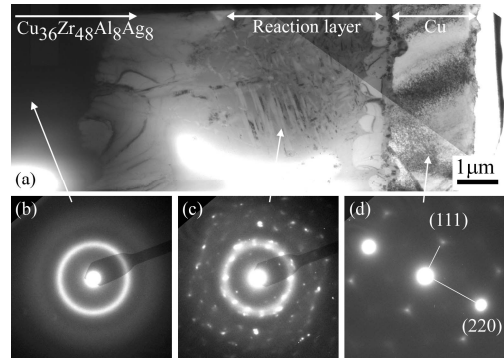


図13 (a)CuメタライズCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスのTEM明視野像。(b),(c),(d)はそれぞれ金属ガラス, 反応層, Cu箔層の電子回折⁽⁴⁰⁾。

パタリングやメッキによるCuコーティングの密着は分子間力によるものであるが, 本研究で実施した溶着の原動力は金属結合である。そのためCu箔とCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスの密着は強固であり, また大気が溶着界面に入り込む隙間も存在しない。

図13(a)はCu箔とCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスの界面を深さ方向にマイクロサンプリングした極薄試料のTEM明視野像である。2μmのCu箔の下に4μmのデンドライトの反応層が形成し, 更に2μmの結晶/アモルファス混合層, Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスへと続く連続な組織が観察された。図13(b),(d)はCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスおよびCu箔部分の電子線回折でありそれぞれアモルファスおよびcubic-Cuであることが確認された。図13(c)は反応層の電子線回折である。4元系合金の非平衡組織のため正確な相同定は難しいが微結晶で構成されている。

図14(a)にCu箔溶着Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスのAES分析結果を示す。溶着した直後の試料表面からはCu-LMM, C-KLL, O-KLLが検出された。Cは付着した有機物の由来である。Cu溶着層をスパッタリングで取り除くとCu-LMM, Zr-MNN, Ag-MNNが検出された。図14(b)に表面をスパッタリングしながら測定したAES深さプロファイルを示す。最表面にCuの酸化被膜が観察されるがそれ以降は酸素の濃化層は観察されなかった。Cu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスは酸化被膜を形成する前の溶湯の段階でCu箔と溶着し, その後Cu箔は酸化被膜の形成を抑止する役割を果たしたと考えられる。

検出されたCuはスパッタリング時間0-50min(Cu箔層)では一定値を示し, スパッタリング時間50-140min(反応層)では連続的に減少させながら最終的にCu₃₆Zr₄₈Al₈Ag₈金属ガラスの組成に収束する。逆にZrはCu箔層では検

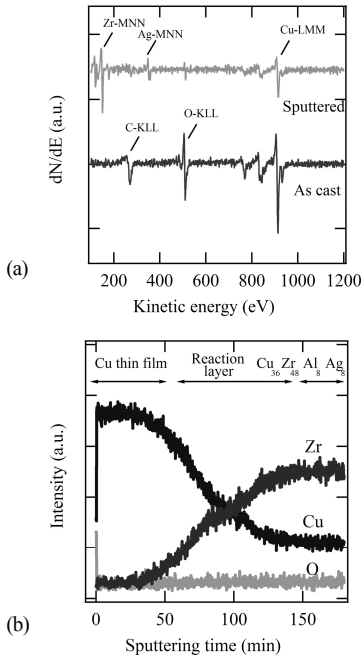


図 14 (a) Cu メタライズ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの AES スペクトル. (b) AES 深さプロファイル⁽⁴⁰⁾.

出されませんが、反応層では連続的に組成を増加して最終的に $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスの組成に収束する。ここで Cu 箔層（膜厚 $2\mu\text{m}$ ）のスパッタリングに 50min かかるとするならばスパッタリング速度は $0.04\mu\text{m}/\text{min}$ と見積もることができ、反応層のスパッタリングに 90min かかることからその厚みは $3.6\mu\text{m}$ と概算できる。この厚みは図 13(a)の TEM 明視野像から読み取ったデンドライト反応層の厚みにほぼ一致し、組成変動と反応層の形成の関係が示唆される。Cu-Zr 系金属ガラスは最適な組成から組成がずれるとガラス形成能が極端に低下することが知られており、界面近傍の Cu の拡散によってガラス形成能が低下した部分が優先的に結晶化したと考えられる。

図 15(a), (b) は Sn-3Ag-0.5Cu はんだによる $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス単体、および Cu 箔溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスのぬれを示している。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス単体に対してはぬれを全く示さないが、Cu 箔溶着 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラスに対してはぬれ接触角が 20° まで向上した。Cu 箔の溶着によりぬれ性が大幅に改善されることが証明された。

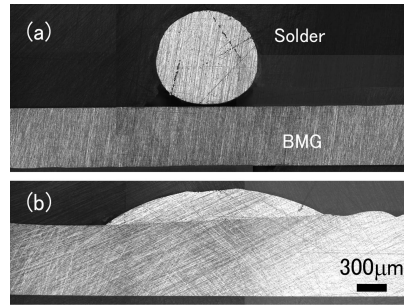


図 15 Sn-3Ag-0.5 はんだのぬれ (a) as-cast $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス, (b) Cu メタライズ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス⁽⁴⁰⁾.

4.5 溶着過程の温度履歴

温度履歴計算の結果を図 16 に示す。区分は左から Cu 鋳型(Cu mold)/ $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金/Cu 箔(Cu film)/W 薄板(W plate)とした。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯を Cu 鋳型に注入した直後を 0s として初期温度は 1473K とした。

経過時間が 75ms までは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は上に凸の温度分布を示す。これは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯の余熱の一部が Cu 箔に伝熱していることを示している。Cu 箔と W 薄板の厚みは $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯と比較して約 20 分の 1 であり、更に外壁は断熱境界であるため Cu 箔は急速に昇温する。100ms 以降は $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は主に Cu 鋳型によって抜熱されるため左肩下がり温度分布を示しながら冷却される。

図 17 は Cu 箔の区分内で最も $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯/Cu 箔界面に近接するメッシュの温度履歴である。 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 溶湯は瞬時に 1370K までに昇温して 50ms

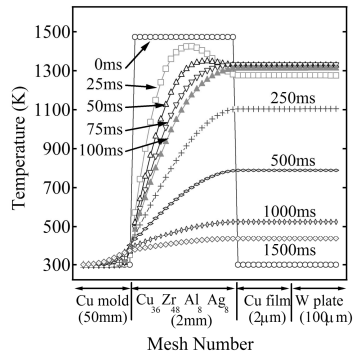


図 16 Cu 鋳型、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス、Cu 箔、W 薄板の温度分布（計算値）⁽⁴⁰⁾.

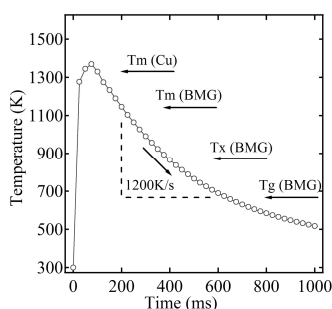


図 17 Cu 箔の冷却温度履歴 (計算値) ⁽⁴⁰⁾ .

程度保持される。Cu の融点は 1356K であることからこの短時間に Cu は溶融して溶着が完了する。その後 $t=200\text{ms}$ で $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 金属ガラス溶湯の融点 $T_m(\text{BMG})$ まで冷却され、 $t=650\text{ms}$ でガラス転位温度 $T_g(\text{BMG})$ に到達する。 $T_m(\text{BMG})$ から $T_g(\text{BMG})$ までの冷却速度を $(T_m(\text{BMG}) - T_g(\text{BMG})) / (650 - 200)$ と定義するならば、Cu 箔の冷却速度は約 1200K/s と計算され、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のガラス化臨界冷却速度 $6.4\text{K/s}^{(11)}$ を大きく上回る速度で急冷されていることが分かる。これらのシミュレーションの結果から Cu 箔の溶着と、 $\text{Cu}_{36}\text{Zr}_{48}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金のアモルファス形成が短時間のうちに同時進行していることが理解できる。

5. 結論

次世代機械材料として期待される「金属ガラス」の基本的な特性、溶射コーティング、表面改質について総説した。金属ガラスは特に優れた特性を持つので単独で使用するのも良いが、異種材料と接合してこそその特性が生かせる。金属ガラスいかにして加工するかが産業応用の鍵である。

引用文献

- (1) A. Inoue: "Bulk Amorphous Alloys, Preparation and Fundamental Characteristics" ed. by A. Inoue, Trans Tech Publications, 1998, 1-116.
- (2) A. Inoue: "Bulk Amorphous Alloys, Practical Characteristics and Application" ed. by A. Inoue, Trans Tech Publications, 1999, 1-148.
- (3) A. Inoue, K. Ohtera, K. Kita, and T. Masumoto: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2248-L2251.
- (4) A. Inoue, T. Zhang, and T. Masumoto: Mater. Trans.

JIM., 31(1990) 177-183.

- (5) A. Peker and W. L. Johnson: Appl. Phys. Lett., 63 (1993) 2342-2344.
- (6) A. Inoue and J. S. Gook: Mater. Trans. JIM., 36 (1995) 1180-1183.
- (7) A. Inoue, T. Zhang, T. Itoi, and A. Takeuchi: Mater. Trans. JIM., 38 (1997) 359-362.
- (8) A. Inoue, N. Nishiyama, and T. Matsuda: Mater. Trans. JIM., 37 (1996) 181-184.
- (9) H. S. Chen: Rep. Prog. Phys., 43 (1980) 353-432.
- (10) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, M. Kohinata, T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, 31 (1990) 228-231.
- (11) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, T. Zhang, A. Inoue, T. Masumoto: J. Non Cryst. Solids, 150 (1992) 380-385.
- (12) E. Matsubara, T. Tamura, Y. Waseda, A. Inoue, T. Zhang, T. Masumoto: Mater. Trans. JIM, 33 (1992) 873-878.
- (13) 大貫正秀, 山口哲男, 南口治義, 岩田幸一, 井上明久: あたりあ, 38 (1999) 215-253.
- (14) 山浦真一, 木村久道, 井上明久: 金属, 75 (2005) 48-53.
- (15) 牧野彰宏, 尾藤輝夫: 金属, 75 (2005) 95-100.
- (16) 井上明久, 西山信行: 金属, 75 (2005) 125-132.
- (17) Y. Kawahito, T. Terajima, H. Kimura, T. Kuroda, K. Nakata, S. Katayama, A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B, 148 (2008) 105-109.
- (18) Y. Kawahito, Y. Niwa, T. Terajima, S. Katayama: Mater. Trans, 51 (2010) 1433-1436.
- (19) J. Kim, Y. Kawamura: Scr. Mater., 56 (2007) 709-712.
- (20) Y. Kawamura, Y. Ohno: Scr. Mater., 45 (2001) 279-285.
- (21) C. H. Wong, C. H. Shek: Scr. Mater., 49 (2003) 393-397.
- (22) Y. F. Sun, Y. S. Ji, H. Fujii, K. Nakata, K. Nogi: Mater. Sci. Eng. A, 527 (2010) 3427-3432.
- (23) D. Wang, B. L. Xiao, Z. Y. Ma, H. F. Zhang: Scr. Mater., 60 (2009) 112-115.
- (24) M. Maeda, Y. Takahashi, M. Fukuhara, X. Wang, A. Inoue: Mater. Sci. Eng. B, 148 (2008) 141-144.
- (25) Y. Kawamura, Y. Ohno: Scr. Mater., 45 (2001) 127-132.
- (26) NEC Tokin <<http://www.nec-tokin.com>>
- (27) Liquid Metal Technologies <<http://www.liwuidmetal.com>>
- (28) M. Ishida, T. Uehara, T. Arai, H. Takeda, Y. Yamaguchi, T. Taniguchi, M. Kobayashi, H. Ofune: Intermetallics, 10

- (2002) 1259-1263.
- (29) S. Hata, N. Yamada, Y. Saotome, A. Inoue, A. Shimokohbe: Proc. China-JPN. Biomaterial Symp. On Advanced Manufact. Eng., (1998) 81.
- (30) 福本昌宏, 大桑勇樹, 山田基宏, 安井利明, 本江克次, 中島浩二, 五十嵐貴教: 溶接学会論文集, 26 (2008) 74-79.
- (31) T. Terajima, F. Takeuchi, K. Nakata, S. Sdachi, K. Nakashima, T. Igarashi: J. Alloys Compd., 504S (2010) S288-S219.
- (32) A. Imai, M. Katayama, S. Maruyama, H. Nishikawa, T. wada, H. kimura, M. Fukuhara, T. Takemoto, A. inoue and Y. Matsumoto,: J. Mater. Res., 24 (2009) 2931-2934.
- (33) H. Nishikawa, K. Wongpiromsar, H. Abe, T. Takemoto, M. Fukuhara, A. Inoue: Mater. Trans., 50(2009)1326-1329.
- (34) H. Abe, K. Sato, H. Nishikawa, T. Takemoto, M. Fukuhara, A. Inoue: Mater. Trans., 50(2009)1255-1258.
- 10)S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama, J. Mater. Proc. Technol. 206 (2008) 322-327.
- (35) S. Tamura, Y. Tsunekawa, M. Okumiya and M. Hatakeyama: J. Mater. Proc. Technol., 206 (2008) 322-327.
- (36) Y. Waseda, H. Shibata and H. Ohta: Proc. Sohn Int. Symp. On Advanced Processing of Metals and Materials, edited by F. Kongoli and R.G Reddy, TMS, 1(2006)649-658.
- (37) Y. Waseda, H. Ohta and H. Shibata: NPL Report CBTLM, S30 (2000).
- (38) G. K. White and M. L. Minges: Int. J. Thermophys., 18 (1997) 1269-1327.
- (39) Y. Zhang, H. Hahn: J. Non-Cryst. Solids, (2010), doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.09.028.
- (40) 寺島岳史, 木村久道, 井上明久: 高温学会誌, 37(2011)153-158.



直列型多重暗号の安全性とその応用

藤岡 淳

Sequential Multiple Encryption: Security and Application

Atsushi FUJIOKA*

1. はじめに

1970年代に公開鍵暗号の概念が提示されたことを契機に現代暗号理論は発展してきた。その中で、各種暗号技術に対して安全性定義を厳密に行い、また、その安全性をなんらかの数学的な問題に帰着させる証明可能安全性が整備されつつある。

機密性のある情報を意図した相手にのみ伝達するために、暗号技術を用いることはよく知られている。その際、送信者と受信者の間で秘密裡に共有されている情報を鍵として暗号化を行なうものが**共通鍵暗号**であるが、この手法を用いた場合、暗号化や復号に用いる鍵をどうやって共有するかという、いわゆる、**鍵配送の問題**が存在する。

一方、送信者と受信者が保持している鍵が異なっているものが**公開鍵暗号**である。公開鍵暗号では、あるユーザが公開鍵と秘密鍵のペアを生成し、公開鍵を公開し、他のユーザが、そのユーザにメッセージを送信したい場合には、この公開鍵暗号を用いて暗号化を行い、ユーザは自身しか知らない秘密鍵を用いて受信した暗号文を復号するというものである。これにより**鍵配送の問題**を解決することができる。

公開鍵暗号技術において、その概念の提示以降しばらくは、具体的な方式が提案されては、その安全性の不備が指摘されるといった事例が繰り返されていた。しかし、現在では、その方式が破られた場合に、なんらかの数学的な問題の解が求まることを示すことで暗号技術の安全性を証明しようとする、いわゆる、**証明可能安全性**の考え方が主流となっている。すなわち、ある数学的な問題

の求解が困難であると仮定することで、それに基づく暗号技術の安全性を証明しようという試みである。

多重暗号(ME: Multiple Encryption) [1, 2]とは、この公開鍵暗号方式を多重に用いて安全性を向上させる試みであり、大きく分けて二種類の方式に分類される¹: **直列型**(sequential type)と**並列型**(parallel type)。

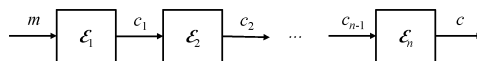


図1: 直列型多重暗号

直列型とは、平文をある公開鍵暗号方式の暗号化アルゴリズム(\mathcal{E}_i)で暗号化し、その出力を次の公開鍵暗号方式の暗号化アルゴリズムへの入力として処理を行うもの(図1)であり、一方、**並列型**とは、平文をいくつかのピースに分割してそれぞれのピースを平文として複数の公開鍵暗号方式の暗号化アルゴリズムで暗号化するもの(図2)である。

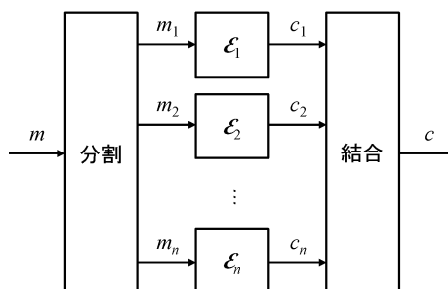


図2: 並列型多重暗号

従来、素朴なやり方の多重暗号方式は安全でないことが指摘されており、特に、直列型多重暗号では、事前に

*教授 情報システム創成学科

Professor, Department of Information Systems Creation

¹ これらを組み合わせた複合型(hybrid type)も存在する

乱数を指定した方式のみが多重暗号の安全性を個々の公開鍵暗号の安全性に帰着できることが証明されていた[1].

この多重暗号の応用には様々なものがあり、その中に**時限公開鍵暗号**[3]がある。公開鍵暗号では、受信者は自身の秘密鍵で受信した暗号文を直ちに復号することができたが、時限公開鍵暗号では、ある時間を指定した形で暗号文が生成され、受信者は秘密鍵と指定された時間に関連する情報がないと暗号文を開けない、すなわち、指定された時刻まで復号が行なえないというものである。

この時限公開鍵暗号の構成法は二つに分けられ、ある数学的な問題に基づいて具体的な方式を提案する具体的な構成法と公開鍵暗号などの一般的な暗号技術を組み合わせて時限公開鍵暗号を構成する一般的な構成法が存在する。

本稿は、より素朴なやり方に近い直列型多重暗号方式の構成法[4]とそれに基づく時限公開鍵暗号の一般的構成法[5]をまとめたものである。

2. 既存研究

2.1 各種暗号技術

公開鍵暗号(PKE: public-key encryption)とは、あるユーザが公開鍵 pk と秘密鍵 sk のペアを生成し、 pk を自身の個人識別情報(以下、**ID 情報**と記す)とともに公開し、他のユーザが、そのユーザにメッセージ(平文) m を送信したい場合には、 pk を用いて暗号化を行い、ユーザは自身しか知らない sk を用いて受信した暗号文 c を復号するというものである。

公開鍵暗号方式 $\mathcal{PK}\mathcal{E}$ は、以下の三つのアルゴリズムからなる。

鍵生成: $(pk, sk) \leftarrow \text{PKE.KGen}(1^k)$. ここで、入力はセキュリティパラメータを k としたときに 1 を k 個並べたもの(1^k と表現する)。

暗号化: $c \leftarrow \text{PKE.Enc}(pk, m)$. ここで、入力は公開鍵 pk , 平文 m .

復号: $m' = \text{PKE.Dec}(sk, c)$. ここで、入力は秘密鍵 sk , 暗号文 c .

復号されたメッセージは m' である。

ここで、これら三つのアルゴリズムは入力長に関する多項式時間アルゴリズムであり、結果、 k に関する多項式時間アルゴリズムとなる。 $b \leftarrow A(a)$ は、 A が入力を a として b を出力する確率的アルゴリズムであることを意味し、 $b = A(a)$ は、 A が確定的アルゴリズムであることを示している。確率的アルゴリズムを、ランダム文字列 r を用いて $b = A(a; r)$ と書くこともある。

しかし、公開鍵暗号では、秘密鍵所有者の ID と公開鍵

に関する認証が必要となる。ある不正者が生成した公開鍵を他人の ID とリンクさせることができれば、その ID 宛の暗号文を自由に復号することができてしまうからである。そこで、ID 情報に基づく暗号が考案された。

ID 情報に基づく暗号(IBE: Identity-Based Encryption) とは、鍵生成局が、公開情報 $params$ とマスター秘密鍵 msk のペアを生成し、 $params$ を公開し、ユーザ ID に対して秘密鍵 sk_{ID} を与え、他のユーザが、そのユーザに平文 m を送信したい場合には、ID (と $params$) を用いて暗号化を行い、ユーザは自身しか知らない sk_{ID} (と $params$) を用いて受信した暗号文 c を復号するというものである。これにより公開鍵認証の問題を解決することができる。

ID 情報に基づく暗号方式 \mathcal{IBE} は、以下の四つの多項式時間アルゴリズムからなる。

設定: $(params; msk) \leftarrow \text{IBE.Setup}(1^k)$. ここで、入力は 1^k (k はセキュリティパラメータ)。

利用者鍵生成: $sk_{ID} \leftarrow \text{IBE.Extract}(params, msk, ID)$.

ここで、入力は公開情報 $params$, マスター秘密鍵 msk , ID 情報 ID .

暗号化: $c \leftarrow \text{IBE.Enc}(params, ID, m)$. ここで、入力は公開情報 $params$, ID 情報 ID , 平文 m .

復号: $m' = \text{IBE.Dec}(params; sk_{ID}, c)$. ここで、入力は公開情報 $params$, 秘密鍵 sk_{ID} , 暗号文 c .

復号されたメッセージは m' である。

2.2 暗号の安全性

暗号の安全性は様々に定義されているが、現在、主流となっている定義は識別不可能性に基づくものである。**識別不可能性**とは、ある安全性に関するゲームにおいて攻撃者(Adv)が二つの平文 x_0, x_1 に対するどちらかの暗号文 c^* (**挑戦暗号文**と呼ばれる)が与えられたとき、その暗号文がどちらの平文のものかを当てることができないことをいう。

このとき、攻撃者に対して、付加的な情報を与えないものを選択平文攻撃(CPA: Chosen Plaintext Attack)、攻撃者から問われた(挑戦暗号文以外の)暗号文に対する平文を答えることを許す**選択暗号文攻撃**(CCA: Chosen Ciphertext Attack)が存在する(ここで、攻撃者から問われた暗号文に対する平文を答える部分を復号オラクルと呼ぶ)。特に、暗号文を適応的に選ぶことができるものを**適応的選択暗号文攻撃**(ACCA: Adaptively Chosen Ciphertext Attack)とよび、CCA2 と記することもあるが、そうでないものと混乱することがない場合には、単に CCA と書くこともある。

以上より、公開鍵暗号において、二つの平文を区別で

きないとき IND-CPA 安全といい、攻撃者に復号オラクルを与えても区別できないとき IND-CCA 安全という(図3).

同様に、ID 情報に基づく暗号においても、IND-ID-CPA 安全のよういう。

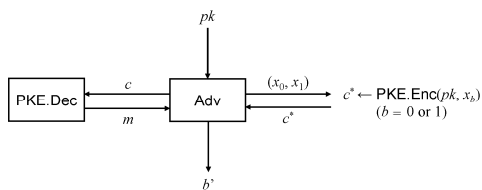


図3: IND-CCA ゲーム

公開鍵暗号や ID 情報に基づく暗号において IND-CPA 安全な方式から IND-CCA 安全な方式を構成することは、一般的には難しいが、ランダムオラクルモデル[6]という安全性証明モデルを用いると、比較的容易に実現できることが知られている。ここで、ランダムオラクルモデルとは、ある関数の出力を攻撃者は自身で計算できず、外部からその計算値をもらわなければならないという安全性証明モデルで、例えば、ハッシュ関数などをランダムオラクルとして扱うことにより安全性証明を行うことが多い。

ここで一つ、暗号の性質を表すパラメータを定義しておく。 k をセキュリティパラメータ、 $\mathcal{PK}\mathcal{E}=(\text{PKE.KGen}, \text{PKE.Enc}, \text{PKE.Dec})$ を公開鍵暗号方式とする。与えられた $x \in \{0, 1\}^*$, $y \in \{0, 1\}^*$, $\text{PKE.KGen}(1^k)$ で生成された pk に対して、 $\Pr[r \leftarrow \{0, 1\}^{\text{rlen}(k)} : y = \text{PKE.Enc}(pk; x, r)]$ を $g(x, y)$ で記す(ここで $\text{rlen}(k)$ は k に関する多項式であり、暗号化に必要なランダム文字列の長さである)。このとき、任意の $x \in \{0, 1\}^*$, $y \in \{0, 1\}^*$, $(pk, sk) \leftarrow \text{KGen}(1^k)$ に対して、 $g(x, y) \leq \gamma$ が成り立つならば、 $\mathcal{PK}\mathcal{E}$ は γ -一様性を持つという[10].

この確率 $g(x, y)$ は内部で $(pk, sk) \leftarrow \text{KGen}(1^k)$ に関する確率的な振舞を行っている点に注意されたい。すなわち、ある公開鍵暗号方式が、セキュリティパラメータ k に関して無視できる大きさの γ -一様性を持つとき、多くの pk に対して無視できる大きさとなるのであって、すべての pk に対して成り立つ必要はない。

2.3 多重暗号の安全性

多重暗号で、同様に適応的選択暗号文攻撃の元での識別不可能性を考えてみる。すなわち、攻撃者に対して多重暗号に対する復号オラクルが与えられているものとする。

まず、図1において、それぞれの暗号化が独立に行われていた場合を考える。

ここで、最終段の暗号 \mathcal{E}_n に対する秘密鍵 sk_n を入手した(それ以外の秘密鍵は知らない)攻撃者を想定する。この攻撃者は自身では、挑戦暗号文を平文まで復号することはできないかもしれないが、最終段 \mathcal{E}_n に関しては復号が可能である。そこで、挑戦暗号文に対して、 sk_n を用いて復号し、それを再度 \mathcal{E}_n に関して暗号化した場合、この暗号が少なくとも IND-CPA 安全であるならば、セキュリティパラメータ k に関して無視できる大きさの γ -一様性を持つので、結果、得られた暗号文は高い確率で挑戦暗号文とは異なることになる。そこで、この暗号文を復号オラクルに尋ねることで平文を入手することができ、最終的に、多重暗号に対する識別不可能性を破ることができる。

このような攻撃を再暗号化攻撃といい、素朴な直列型多重暗号方式はこの攻撃に対して脆弱であり、そのため、なんらかの工夫が必要となる。

2.4 多重暗号の定義

多重暗号方式 \mathcal{ME}^n は、以下の三つの多項式時間アルゴリズムからなる。

鍵生成: $(PK^n, SK^n) \leftarrow \text{ME.KGen}^n(1^k)$ 。ここで、入力は 1^k (k はセキュリティパラメータ)。

暗号化: $c \leftarrow \text{ME.Enc}^n(PK^n, m)$ 。ここで、入力は公開鍵 PK^n 、平文 m 。

復号: $m' \leftarrow \text{ME.Dec}^n(SK^n, c)$ 。ここで、入力は秘密鍵 SK^n 、暗号文 c 。

復号されたメッセージは m' である。

多重暗号方式 \mathcal{ME}^n に対する安全性としては、先に、述べたように多重暗号に対する復号オラクルのみが与えられているモデルが考えられる(図4)。このモデルに基づく安全性は、独立に提案され、それぞれ、IND-ME-CCA 安全性[1]、wMCCA 安全性[2]と呼ばれている。この安全性は、直列・並列いづれの型の多重暗号にも適用できる。

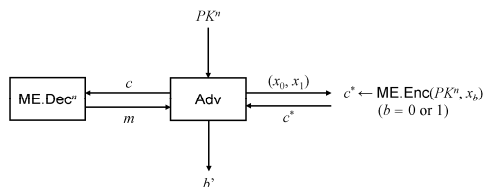


図4: IND-ME-CCA ゲーム

次に、並列型多重暗号に対してのみ定義可能な安全性

を紹介する。wMCCA 安全性では多重暗号に関する暗号文に対する復号結果を入手可能であったのに対して、MCCA 安全性では、復号結果(平文)ではなく、それを分割したもの(個々の部分情報)が入手でき、sMCCA 安全性では、多重暗号に関する暗号文に対する復号結果だけでなく、(多重暗号を構成している) 個々の公開鍵暗号に対する復号結果も入手できるというモデルである[2].

これらの安全性の関係は、

$$\text{wMCCA (} \equiv \text{IND-ME-CCA)} \leq \text{MCCA} \leq \text{sMCCA}$$

となり、これらの中では、sMCCA 安全性が最も強い安全性となる。

2.5 時限公開鍵暗号

公開鍵暗号においては、暗号文を受信したユーザは自身の秘密鍵を用いて、直ちに、復号を行うことができる。そこで、正規のユーザであっても、指定された時刻まで復号が行えない時限公開鍵暗号が考案された。

時限公開鍵暗号(TRPKE: Timed-Release Public-Key Encryption)とは、時報局が、公開鍵 pk と秘密鍵 sk のペアを生成し、 pk を公開し、あるユーザが公開鍵 upk と秘密鍵 usk のペアを生成し、 upk を自身の ID と共に公開し、他のユーザが、そのユーザにメッセージ(平文) m を送信したい場合には、 upk , pk と時刻情報 T を用いて暗号化を行い、時刻 T に達したら、時報局が時刻鍵 s_T を発行し、ユーザは自身しか知らない sk と発行された s_T 、公開されていた pk を用いて受信した暗号文 c を復号するというものである。これにより時刻 T が来るまで、指定されたユーザに対してもメッセージの秘匿性を保つことができる。

このとき、安全性は時報局に対するものとユーザに対するものの二種類を考える必要がある。

それぞれに対して、適応的選択暗号文攻撃の元で識別不可能性を満足ことが望ましく、また、その際、復号オラクルに対して、様々なユーザの公開鍵を選べるようにするより強い安全性を考慮する必要がある。

2.6 時限公開鍵暗号の定義

時限公開鍵暗号方式 \mathcal{TRPKE} は、以下の五つの多項式時間アルゴリズムからなる。

設定: $(pk, sk) \leftarrow \text{TRE.Setup}(1^k)$ 。ここで、入力は 1^k (k はセキュリティパラメータ)。

利用者鍵生成: $(upk, usk) \leftarrow \text{TRE.KGen}(pk)$ 。ここで、入力は時報局の公開鍵 pk 。

解除: $s_T \leftarrow \text{TRE.Release}(pk, sk, T)$ 。ここで、入力は時報局の公開鍵 pk 、時報局の秘密鍵 sk 、時刻情報 T 。

暗号化: $c \leftarrow \text{TRE.Enc}(pk, T, upk, m)$ 。ここで、入力は時報局の公開鍵 pk 、時刻情報 T 、ユーザの公開鍵 upk 、平文 m 。

復号: $m' \leftarrow \text{TRE.Dec}(pk, s_T, usk, c)$ 、入力は時報局の公開鍵 pk 、時刻鍵 s_T 、ユーザの秘密鍵 usk 、暗号文 c 。

復号されたメッセージは m' である。

時限公開鍵暗号に対する安全性としては、先に、述べたように時報局に対するものとユーザに対するものの二種類を考える必要があるが、それぞれに二つの安全性が定義されている。

IND-RTR-CCA2 安全性[7]は、時報局の秘密鍵を持たない攻撃者が時限公開鍵暗号の識別不可能性を破ろうとするもので、復号オラクルへの問い合わせに際し、暗号文 c と共に、時刻情報 T とその暗号文の受信者における秘密鍵 usk を送信するモデルである。一方、**IND-CTCA 安全性**[8]は、復号オラクルへの問い合わせに際し、受信者における秘密鍵 usk ではなく、受信者における公開鍵 upk を付加するモデルである(図5)。IND-CTCA 安全性では、攻撃者は upk に対する秘密鍵を入手していなくてもよく、そのため、IND-CTCA 安全性は IND-RTR-CCA2 安全性よりも強い安全性を保証できる。

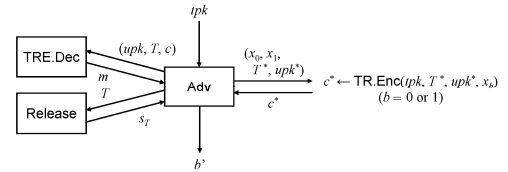


図5: IND-CTCA ゲーム

IND-CCA-TS 安全性[7,8]は、不正な時報局が正規のユーザに関する時限公開鍵暗号の識別不可能性を破ろうとするもので、復号オラクルへの問い合わせに際し、暗号文 c と共に、時刻情報 T と時刻鍵 s_T を送信するモデルである²。一方、**IND-SCCA-TS 安全性**[9]は、復号オラクルへの問い合わせに際し、時刻鍵 s_T ではなく、受信者における公開鍵 upk を付加するモデルである(図6)。

IND-CCA-TS 安全性では、攻撃者は指定されたユーザに関する質問しかできないため、IND-SCCA-TS 安全性は IND-CCA-TS 安全性よりも強い安全性を保証できる。

² Cathalo による IND-CCA-TS 安全性の定義[8]では、 s_T を付加しているのに対して、Cheon らによる IND-CCA-TS 安全性の定義[7]では、 s_T を付加していない。しかし、時報局に対する安全性を考慮しているので、 s_T を付加する必要はないことに注意したい。

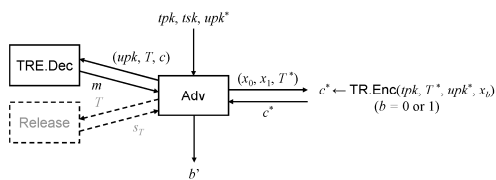


図 6: IND-SCCA-TS ゲーム

以上より、時限公開鍵暗号の安全性は以下の関係となる。

$$\text{IND-RTR-CCA2} \leq \text{IND-CTCA}$$

$$\text{IND-CCA-TS} \leq \text{IND-SCCA-TS}$$

また、それぞれの安全性定義の違いを表 1 にまとめておく。

表 1: 時限公開鍵暗号の安全性

定義	攻撃者	問い合わせの形式
IND-RTR-CCA2	受信者	(usk, T, c)
IND-CTCA	受信者	(upk, T, c)
IND-CCA-TS	時報局	(T, s_T, c)
IND-SCCA-TS	時報局	(upk, T, c)

3. 直列型多重暗号の一構成法

3.1 概要

素朴な直列型多重暗号方式は再暗号化攻撃に対して脆弱であり、これを回避するやり方として、直列型多重暗号における各段の暗号化に必要なランダム文字列を事前に指定する構成法が提案されていた。

本章では、この構成法よりもより素朴な直列型多重暗号方式に近く、暗号化に必要な情報は直前の暗号文だけでよい方式[4]を紹介し、この方式が IND-ME-CCA 安全性に加えてより強い安全性も満足することを示す。

3.2 IND-sME-CCA 安全性

並列型多重暗号方式に対しては、多重暗号方式に関する暗号文に対する復号結果だけでなく、(多重暗号方式を構成している)個々の公開鍵暗号方式に対する復号結果も入手できるという sMCCA 安全性が定義されていた。

そこで、同様に直列型多重暗号方式に対しても、類似の安全性を定義する。すなわち、多重暗号方式に関する暗号文に対する復号結果だけでなく、(多重暗号方式を構成している)個々の公開鍵暗号方式に対する復号結果も入手できるとするもので、これを IND-sME-CCA 安全性という(図 7)。

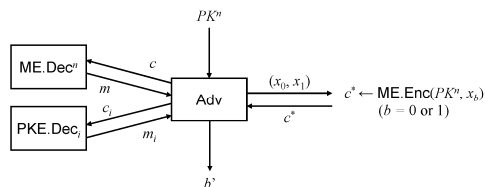


図 7: IND-sME-CCA ゲーム

この安全性と sMCCA 安全性の相違点は、個々の公開鍵暗号方式に関する復号オラクル(PKE.Dec_i)に対する禁止事項である。sMCCA 安全性では、挑戦暗号文に関する部分情報の暗号文が問い合わせ不可なのに対して、IND-sME-CCA 安全性では、挑戦暗号文の復号列($c^* \rightarrow c_{n-1}^* \rightarrow \dots \rightarrow c_1^*$)に属する暗号文(c_i^*)を問い合わせすることは許されない。

3.3 乱数性拘束構成

以下に、乱数性拘束構成と呼ぶ多重暗号の直列構成を記述する³。

$\mathcal{PK}\mathcal{E}_i = (\text{PKE.KGen}_i, \text{PKE.Enc}_i, \text{PKE.Dec}_i)$ ($1 \leq i \leq n$, $n \geq 2$) を公開鍵暗号方式、 H_{h_i} ($1 \leq i \leq n$) を $\{0, 1\}^*$ から $\{0, 1\}^{rlen(k)}$ へのハッシュ関数とする。ここで、 $rlen(k)$, $ilen(k)$ は k に関する多項式、 $ilen(k)$ はハッシュ関数のインデックスの長さ、 $rlen(k)$ は PKE.Enc_i で用いられるランダム文字列の長さの上限、 h_i はハッシュ関数のインデックスであり $\{0, 1\}^{ilen(k)}$ から選ばれる。

このとき、多重暗号方式 $\mathcal{ME}^n = (\text{ME.KGen}^n, \text{ME.Enc}^n, \text{ME.Dec}^n)$ を以下のように構成する。

鍵生成 ME.KGenⁿ: 入力 1^k (k はセキュリティパラメータ)。

Step 1: PKE.KGen_i に 1^k を入力し、 (pk_i, sk_i) を生成 ($i = 1, \dots, n$)。

Step 2: ハッシュ関数のインデックス $h_i \in \{0, 1\}^{ilen(k)}$ をランダムに選択 ($i = 1, \dots, n$)。

Step 3: $PK_i = (pk_i, h_i)$, $SK_i = (sk_i, h_i)$ に設定 ($i = 1, \dots, n$)。

Step 4: $PK^n = (PK_1, \dots, PK_n)$ に設定。

Step 5: $SK^n = (SK_1, \dots, SK_n)$ に設定。

Step 6: (PK^n, SK^n) を出力。

\mathcal{ME}^n の公開鍵は PK^n 、対応する秘密鍵は SK^n である。

³ 正確には、文献[4]に記述された乱数性拘束構成と藤崎-岡本変換[10]を合成したものとなっている。この変更により、構成要素をすべて IND-CPA 安全な公開鍵暗号から IND-ME-CCA 安全な多重暗号を構成できることが[4]において指摘されている。

暗号化 ME.Encⁿ: 入力は公開鍵 PK^n , メッセージ m , ランダム文字列 $r \in \{0, 1\}^{\text{len}(k)}$. ここで $\text{rlen}^n(k) = \text{rlen}_1(k)$.

Step 1: PK^n を (PK_1, \dots, PK_n) に展開.

Step 2: PK_i を (pk_i, h_i) に展開 ($i=1, \dots, n$).

Step 3: $c_0 = m \parallel r$ に設定.

Step 4: $i=1$ から n まで以下を繰り返す:

$c_i = \text{PKE.Enc}(pk_i, c_{i-1}; H_{h_i}(c_{i-1}))$ を実行.

Step 5: $c = c_n$ に設定し, c を出力.

c が m の暗号文である.

復号 ME.Decⁿ: 入力は秘密鍵 SK^n , 暗号文 c' .

Step 1: SK^n を (SK_1, \dots, SK_n) に展開.

Step 2: SK_i を (sk_i, h_i) に展開 ($i=1, \dots, n$).

Step 3: $c'_n = c'$ に設定.

Step 4: $i=n$ から 1 まで以下を繰り返す:

$c'_{i-1} = \text{PKE.Dec}(sk_i, c'_i)$ を実行.

$c'_i = \text{PKE.Enc}(pk_i, c'_{i-1}; H_{h_i}(c'_{i-1}))$ の成立を確認.

不成立の場合は, \perp を出力して停止.

Step 5: c'_0 を $m' \parallel r'$ に展開し, m' を出力.

復号されたメッセージは m' である.

3.4 乱数性拘束構成による多重暗号の安全性

乱数性拘束構成による多重暗号の復号過程においては, $c'_i = \text{PKE.Enc}(pk_i, c'_{i-1}; H_{h_i}(c'_{i-1}))$ の成立が確認される必要があるが, この暗号化は入力 c' に関して確定的な操作となっている. すなわち, 挑戦暗号文を再暗号化しても元の暗号文に戻ることに成り. これは再暗号化攻撃が有効にはならないことを意味している.

実際に, 乱数性拘束構成による多重暗号の安全性は, 以下の二定理にて証明される.

定理 1 公開鍵暗号方式 $PK\mathcal{E}_1, \dots, PK\mathcal{E}_n$ ($n \geq 2$) がすべて IND-CPA 安全であるとする. このとき, 多重暗号方式 \mathcal{ME}^n はランダムオラクルモデルの元で IND-ME-CCA 安全となる.

二つの攻撃者を構成することで証明を行う.

一つは, \mathcal{ME}^n の IND-ME-CCA 安全性を破る攻撃者から $PK\mathcal{E}_1$ の IND-CPA 安全性を破る攻撃者を構成するもので, もう一つは, \mathcal{ME}^n の IND-ME-CCA 安全性を破る攻撃者から $PK\mathcal{E}_i$ ($2 \leq i \leq n$) の IND-CPA 安全性を破る攻撃者を構成するものである.

これらが構成できるということは, $PK\mathcal{E}_i$ が IND-CPA 安全であることに反し, よって, そのような \mathcal{ME}^n の IND-ME-CCA 安全性を破る攻撃者が存在しないことを意味している. 結果, \mathcal{ME}^n の IND-ME-CCA 安全性が証明されたことになる.

ここで, どちらの場合も, $PK\mathcal{E}_i$ がセキュリティパラメータ k に関して無視できる大きさの γ -一様性を持つことを証明に利用していることを指摘しておく.

定理 2 公開鍵暗号方式 $PK\mathcal{E}_1, \dots, PK\mathcal{E}_n$ ($n \geq 2$) がすべて IND-CCA 安全であるとする. このとき, 多重暗号方式 \mathcal{ME}^n はランダムオラクルモデルの元で IND-sME-CCA 安全となる.

この定理も二つの攻撃者を構成することで証明できる. すなわち, 一つは, \mathcal{ME}^n の IND-sME-CCA 安全性を破る攻撃者から $PK\mathcal{E}_1$ の IND-CCA 安全性を破る攻撃者を構成するもので, もう一つは, \mathcal{ME}^n の IND-sME-CCA 安全性を破る攻撃者から $PK\mathcal{E}_i$ ($2 \leq i \leq n$) の IND-CCA 安全性を破る攻撃者を構成するものである.

4. 時限公開鍵暗号の一構成法

4.1 概要

先にのべたように時限公開鍵暗号の安全性として強い定義となっているのは, IND-CTCA 安全性と IND-SCCA-TS 安全性である. この両者を満たす方式として, ある数論上の問題に基づく方式が提案されている[9]が, これは具体的構成であって, 公開鍵暗号方式と ID 情報に基づく暗号方式を組み合わせるような一般的構成ではなかった.

本章では, 乱数性拘束構成に基づく時限公開鍵暗号の構成法について記述する. 本構成は, 二段の乱数性拘束構成において, 一段目を ID 情報に基づく暗号方式, 二段目を公開鍵暗号方式と見なすことができる. この際, 乱数性拘束構成においては, ハッシュ関数への入力を直前の情報(暗号文ないしは平文とランダム文字列を連結したもの)のみに限定して暗号化に必要なランダム文字列を生成していたが, ここで記述する時限公開鍵暗号の構成法においては, 直前の情報に加えて, 受信者の公開鍵や時刻情報もハッシュ関数への入力としている. このような変更を加えることにより IND-CTCA 安全性や IND-SCCA-TS 安全性で求められていた攻撃者が復号オラクルに問い合わせる暗号文において公開鍵や時刻情報を自由に選ぶことができるという点に対応することができる.

しかし, そのために, 公開鍵暗号や ID 情報に基づく暗号に求められる性質としては, 「セキュリティパラメータ k に関して無視できる大きさの γ -一様性を持つ」というものだけでは不十分となり, これをより強化した「無視できる大きさの γ -pk-一様性を持つ」という性質が必要となる. ここで, γ -pk-一様性とは, γ -一様性で定義された確率 $g(x, y)$ の上限 γ がすべての pk に対して成

り立つとしたものとして定義される. すなわち, 無視できる大きさの γ -様性を持つ公開鍵暗号方式の場合, 無視できる数の公開鍵に対しては, γ が無視できる大きさを超えてもよいが, 無視できる大きさの γ -pk-様性を持つ公開鍵暗号方式の場合, すべての公開鍵において γ が無視できる大きさとならなければならない.

4.2 乱数性拘束構成を用いた時限公開鍵暗号

$\mathcal{PK}\mathcal{E} = (\text{PKE.KGen}, \text{PKE.Enc}, \text{PKE.Dec})$ を公開鍵暗号方式 $\mathcal{IBE} = (\text{IBE.Setup}, \text{IBE.Extract}, \text{IBE.Enc}, \text{IBE.Dec})$ をID情報に基づく暗号方式, H_{h_1} を $\{0, 1\}^*$ から $\{0, 1\}^{\text{ibe.rlen}(k)}$ へのハッシュ関数, H_{h_2} も $\{0, 1\}^*$ から $\{0, 1\}^{\text{pke.rlen}(k)}$ へのハッシュ関数とする. ここで, $\text{ilen}_1(k)$, $\text{ilen}_2(k)$, $\text{ibe.rlen}(k)$, $\text{pke.rlen}(k)$ を k に関する多項式, $\text{ilen}_1(k)$ はハッシュ関数のインデックスの長さ, $\text{ibe.rlen}(k)$, $\text{pke.rlen}(k)$ は IBE.Enc , PKE.Enc で用いられるランダム文字列の長さの上限, h_1 はハッシュ関数のインデックスであり $\{0, 1\}^{\text{ilen}_1(k)}$ から選ばれる. このとき, 多くの公開鍵暗号方式, ID情報に基づく暗号方式がそうであるように, pk や $params$ からセキュリティパラメータ k が導出できると仮定しておく.

このとき, 時限公開鍵暗号方式 $\mathcal{TRPK}\mathcal{E} = (\text{TRE.Setup}, \text{TRE.KGen}, \text{TRE.Release}, \text{TRE.Enc}, \text{TRE.Dec})$ を以下のように構成する.

設定 TRE.Setup: 入力は 1^k (k はセキュリティパラメータ).

Step 1: IBE.Setup に 1^k を入力し, $(params, msk)$ を生成.

Step 2: ハッシュ関数のインデックス $h_1 \in \{0, 1\}^{\text{ilen}_1(k)}$ と $h_2 \in \{0, 1\}^{\text{ilen}_2(k)}$ をランダムに選択.

Step 3: $tpk = (params, h_1, h_2)$, $tsk = msk$ に設定.

Step 4: (tpk, tsk) を出力.

$\mathcal{TRPK}\mathcal{E}$ における時報局の公開鍵は tpk であり, 対応する秘密鍵は tsk である.

利用者鍵生成 TRE.KGen: 入力 tpk .

Step 1: tpk を $(params, h_1, h_2)$ に展開し, $params$ からセキュリティパラメータ k を導出.

Step 2: PKE.KGen に 1^k を入力し, (pk, sk) を生成.

Step 3: $upk = pk$, $usk = (pk, sk)$ に設定.

Step 4: (upk, usk) を出力.

$\mathcal{TRPK}\mathcal{E}$ における利用者の公開鍵は upk であり, 対応する秘密鍵は usk である.

解除 TRE.Release: 入力 tpk と時刻情報 T .

Step 1: tpk を $(params, h_1, h_2)$ に展開.

Step 2: $d_T = \text{IBE.Extract}(params, tsk, T)$ を実行.

Step 3: $s_T = d_T$ に設定し, s_T を出力.

時刻情報 T に対する時刻鍵は s_T である.

暗号化 TRE.Enc: 入力 tpk は時報局の公開鍵, 時刻情報 T , 利用者の公開鍵 $upk (=pk)$, メッセージ m , ランダム文字列 $r \in \{0, 1\}^{\text{ibe.rlen}(k)}$.

Step 1: tpk を $(params, h_1, h_2)$ に展開.

Step 2: 以下を計算:

$\hat{c} = \text{IBE.Enc}(params, T, m || r; H_{h_1}(pk || T || m || r))$

Step 3: $\hat{c} = \text{PKE.Enc}(pk, \hat{c}; H_{h_2}(pk || T || \hat{c}))$ を計算.

Step 4: $c = \hat{c}$ に設定し, c を出力.

c が m の暗号文である.

復号 TRE.Dec: 入力 tpk は時報局の公開鍵, 時刻鍵 s_T , 利用者の秘密鍵 usk , 暗号文 c .

Step 1: tpk を $(params, h_1, h_2)$ に展開.

Step 2: usk を (pk, sk) に展開.

Step 3: $\hat{c}' = c'$ に設定.

Step 4: $\hat{c}' = \text{PKE.Dec}(sk, \hat{c}')$ を計算.

Step 5: $\hat{c}' = \text{PKE.Enc}(pk, \hat{c}'; H_{h_2}(pk || T || \hat{c}'))$ の成立を検証し, 不成立なら, \perp を出力し, 停止.

Step 6: $m' = \text{IBE.Dec}(params, s_T, \hat{c}')$ を計算.

Step 7: $\hat{c}' = \text{IBE.Enc}(params, T, m' || r; H_{h_1}(pk || T || m'))$ の成立を検証し, 不成立なら, \perp を出力し, 停止.

Step 8: m' を $m'' || r''$ に展開.

Step 9: m'' を出力.

復号されたメッセージは m'' である.

この構成を **IBE-PKE 構成** と呼ぶ.

4.3 IBE-PKE 構成による時限公開鍵暗号の安全性

IBE-PKE 構成による $\mathcal{TRPK}\mathcal{E}$ は **IND-CTCA 安全性** と **IND-SCCA-TS 安全性** を満足する.

定理 3 ID情報に基づく暗号方式 \mathcal{IBE} が **IND-ID-CPA 安全**, 公開鍵暗号方式 $\mathcal{PK}\mathcal{E}$ が **IND-CPA 安全** で, かつ, セキュリティパラメータ k に関して無視できる大きさの γ -pk-様性を持つと仮定する. このとき, 時限公開鍵暗号方式 $\mathcal{TRPK}\mathcal{E}$ はランダムオラクルモデルの元で **IND-CTCA 安全** となる.

定理 4 ID情報に基づく暗号方式 \mathcal{IBE} が **IND-ID-CPA 安全**, 公開鍵暗号方式 $\mathcal{PK}\mathcal{E}$ が **IND-CPA 安全** で, かつ, セキュリティパラメータ k に関して無視できる大きさの γ -pk-様性を持つと仮定する. このとき, 時限公開鍵暗号方式 $\mathcal{TRPK}\mathcal{E}$ はランダムオラクルモデルの元で **IND-SCCA-TS 安全** となる.

これらの定理の証明は, **定理 1, 2** の証明とほぼ同様に行うことができる.

5. まとめにかえて

乱数性拘束構成を用いた多重暗号の構成とそれを利用した時限公開鍵暗号の構成について述べた。

時限公開鍵暗号には、受信者が指定時刻前に復号しなかった場合、送信者が時間前復号鍵を受信者に送信することで復号が可能となる機能を持つ**時間前開封機能付時限公開鍵暗号**と呼ばれる拡張が存在する。

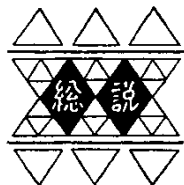
本稿で紹介した **IBE-PKE** 構成では時間前開封機能を実現することは難しいが、暗号化の順番を入れ換え **PKE-IBE** 構成とした場合には、時間前開封機能付時限公開鍵暗号が実現できることが文献[11]に指摘されている。

謝辞

本稿で紹介した多重暗号とその応用に関する一連の研究は東京電機大学工学部齊藤泰一教授との共同研究の成果である。本報をまとめるにあたり研究成果の一部を転載することを快諾頂き感謝する。

参考文献

- (1) R. Zhang, G. Hanaoka, J. Shikata, and H. Imai, "On the Security of Multiple Encryption or $CCA\text{-}security + CCA\text{-}security = CCA\text{-}security$?", PKC 2004 (LNCS 2947), Springer, (2004), pp.360-374.
- (2) Y. Dodis and J. Katz, "Chosen-Ciphertext Security of Multiple Encryption", TCC 2005 (LNCS 3378), Springer, (2005), pp.188-209.
- (3) A.C-F. Chan and I.F. Blake, "Scalable, Server-Passive, User-Anonymous Timed Release Public Key Encryption from Bilinear Pairing", ICDCS 2005, IEEE, (2005), pp.504-513.
- (4) A. Fujioka, Y. Okamoto, and T. Saito, "Security of Sequential Multiple Encryption", IEICE Transactions on Fundamentals, E95-A (1), (2012-01), pp.57-69.
- (5) A. Fujioka, Y. Okamoto, and T. Saito, "Generic Construction of Strongly Secure Timed-Release Public-Key Encryption", IEICE Transactions on Fundamentals, E96-A (1), (2013-01), pp.76-91.
- (6) M. Bellare and P. Rogaway, "Random Oracles are Practical: A Paradigm for Designing Efficient Protocols", ACMCCS '93, ACM, (1993), pp. 62-73.
- (7) J.H. Cheon, N. Hopper, Y. Kim, and I. Osipkov, "Timed-Release and Key-Insulated Public Key Encryption", FC 2006 (LNCS 4107), Springer, (2006), pp.191-205.
- (8) J. Cathalo, B. Libert, and J. J. Quisquater, "Efficient and Non-Interactive Timed-Release Encryption", ICICS 2005 (LNCS 3783), Springer, (2005), pp.291-303.
- (9) S.S.M. Chow and S.-M. Yiu, "Timed-Release Encryption Revisited", ProvSec 2008 (LNCS 5324), Springer, (2008), pp.38-51.
- (10) E. Fujisaki and T. Okamoto, "How to Enhance the Security of Public-Key Encryption at Minimum Cost", PKC '99 (LNCS 1560), Springer, (1999), pp. 53-68.
- (11) R. Kikuchi, A. Fujioka, Y. Okamoto, and T. Saito, "Strong Security Notions for Timed-Release Public-Key Encryption Revisited", ICISC 2011 (LNCS 7259), Springer, (2012), pp.88-108.



効率対ムダ世界におけるカメレオン基準と メジアン・コントロール法

松井 正之*

A Chameleon's Criteria and Medium Control in Efficiency vs. Muda World

Masayuki MATSUI*

1. はじめに

これは、いわゆる効率対ムダ(無駄)世界へのある科学的アプローチであり、ディスクリート系のサイバネティクス論でもある。そのために、前著⁽¹⁾⁽²⁾のように、工場、企業、経済を単に3M&I系(多様系)ではなく、3M&I-Time系(多様体)として考えている。

それにより、従来の多様性の冗長度(拘束)⁽³⁾やムダ(ロス)に対する新しい視点が見えてくる。以前の3M&I(多様性)系では、多様性の不確かさの程度とその構造(冗長度)が主題と考えられていた。

3M&I-Time系としての多様系プロセスに留意すると、その意味論(価値論)が生じている。このような対象を扱うためには、従来にないムダ論の新しい取り扱い方が必要になる。それが、意味論を直接に考えない冗長度に対して、ムダ論が意味論を考える必然性である。ここでは、このような問題に対してカメレオン基準(Chameleon's criteria)⁽⁴⁾を導入して、解説とともに、展望をしている(注1)。

本総説では、経営工学分野からこの問題提起がされている(注2)。テイラーの科学的管理法には、生産性、経済性の向上への貢献の一方で、他方で様々な批判がある。最近でも、このテイラーリズムの100年に対して、現代的レビュー⁽⁶⁾が試みられている。

まず、このポスト・テイラーリズムに向けて、テイラーの効率対ムダ基準が絶対的であるという指摘から、相対的なカメレオン基準を導入して、考察を行った。そこでは、意外にも、限界利益MP(利益+固定費)がムダの最大値であることが指摘されている。

次に、このカメレオン基準を与える新聞売り子のモデルが、トラフィック会計法(T会計)⁽¹⁾⁽²⁾のモデルと類似していることに着目して、この基準におけるペナルティの算定法などの基礎を与えている。また、この相対的基準の流動数/流動面管理法(メジアン・コントロール法)⁽⁶⁾と、ネットワーク・フロー表現⁽⁷⁾による運用法が示されている。

2. ムダ問題と経済的基準

2. 1 経済的効率対ムダ問題

科学的管理法⁽⁸⁾におけるムダに対する基準は、テイラー基準である。これは、一流の肉体作業者を対象として時間分析してムダを省いた、唯一最良の方法(冗長度ゼロ?)である。他方、テイラーは、一日の公正な仕事量の導入にあたって、この基準にある種のムダを含ませた余裕(allowance)を考慮することを許容している。このギャップは何か。

これこそが、ポスト・テイラー基準に求められるものである。そのためには、経済的意味論(価値論)の導入が必要と考えられる。例えば、在庫の価値は単に大小だけではなく、基準より大か小かにもよる。大となれば過剰感、小となれば不足感という価値観が生じる。

表1. ムダの対象と所在例

ムダの対象		効率問題の所在	従来のアプローチ
ヒト モノ	個体	余裕率(安全)	個別最適化(平均値的)
	システム	バランス(調整)	社会的最適化
カネ (原価)	固定費	設計(空間システム)	損益分岐点分析
	変動費	運用(時間プロセス)	
カネ (利益)	設備/投資	リスク選好(リターン)	リアル・オプション
	在庫/貯蓄	パッパ選好(ストック)	
情報	データ/資料	不確実性(冗長性)	情報科学
	情報系	モデリング(尤度)	

*教授 経営工学科

Professor, Dept. of Industrial Engineering and Management

この基準はまた、需給スピードによって可変のはずである。この解決には、価値観(意味論)によって基準を変化させてやることを考える。これが、カメレオン基準である。表1は、ディスクリート系における、種々のムダの対象と効率問題の所在をまとめたものである。

2. 2 カメレオン基準の導入と基準

カメレオン基準は、簡単に言えば、新聞売り子問題(図1)の解として与えられる。在庫問題においては、サイクルあたりの総ペナルティ関数は、 t 期の在庫量を L_t 、基準在庫量を N_t として、次式で与えられる⁹⁾。

$$C(N_t) = \beta_1 N_t + \beta_2 (N_t - L_t)^+ + \beta_3 (L_t - N_t)^+ \quad (1)$$

ただし、 $(a)^+ \equiv \max(a, 0)$ である。

このときの最適な在庫量は、微分又は差分による最小化によって、次式の分布関数 $F(N_t)$ で与えられる。

$$F(N_t) = \frac{\beta_3 - \beta_1}{\beta_2 + \beta_3} = \bar{\beta} \quad (0 < \bar{\beta} < 1) \quad (2)$$

このカメレオン基準は、3M&I-Time系では、需給ギャップの波動により、重み β_2 と β_3 の大きさが反転をくり返すところに特徴がある。

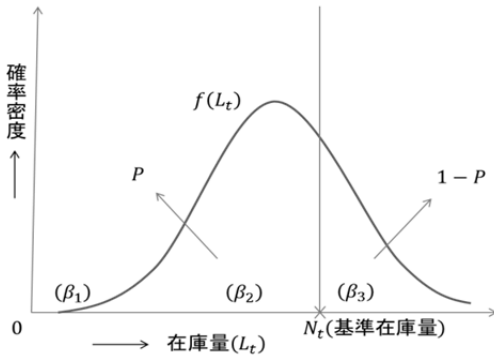


図1. 新聞売り子のモデルと重みペナルティ(β_i)

カメレオン基準は、ムダは相対的なもので、環境や状況によっても変化することを示している。これは、また、対象物が基準を下回るペナルティと上回るペナルティのバランスにより、その均衡点(メジアン)になっていることが特徴である。

3. ミクロ経済と基準

3. 1 損益分岐点分析の場合

管理会計においてよく知られている損益分岐点図は、図2のように与えられる。ここで、限界利益は固定費と利益(損益)の和である。ただし、確率 P は売上高 S_t の分布関数を表している。

この場合、損益分岐点(V)は、会計学では次式で与えられている。

$$BEP(V) = \text{固定費} \div \text{限界利益}(MP) \quad (3)$$

よって、このとき松井の式体系($W=ZL$)⁽¹⁾⁽²⁾となる、以下の関係式が成立する。

$$BEP(\text{量} L) \times MP(\text{金} Z) = \text{固定費}(W) \quad (4)$$

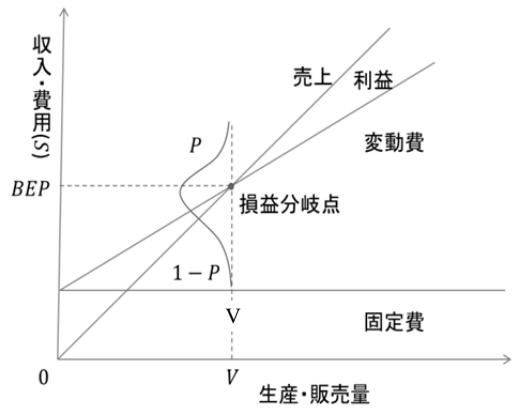


図2. 損益分岐点と限界利益の関係

3. 2 経済的利益対固定費

ここでは、効率として利益、ムダとして固定費を考えて、式(4)より、限界利益(=固定費+利益)を導入する。いま、カメレオン基準(限界利益 MP からのズレを最小化する基準限界利益問題を考える。

このとき、 t 時点での売上高を S_t とすると、新聞売り子モデルにおける総ペナルティ関数は、次式のように書き表せる。

$$C(MP) = \beta_1 (MP) + \beta_2 (MP - S_t)^+ + \beta_3 (S_t - MP)^+ \quad (5)$$

ただし、ここでのペナルティの意味は、以下の通りである。

- β_1 : 限界利益(MP)である < 固定費+利益 (損益) > へのペナルティ
- β_2 : MPを下回ったときにかかる利益(損益) へのペナルティ
- β_3 : MPを上回ったときにかかる変動費へのペナルティ

式(5)から、経済的効率対ムダにおける最適なカメレオン基準(MP)が得られる。これは、式(5)の最小化であり、式(2)と同様に、 $F(MP) = \bar{\beta} (0 < \bar{\beta} < 1)$ で与えられる。

これにより、経済的な効率(利益)対ムダ(固定費)のソリューションを得ることができる。このソリューションは、式(4)より損益分岐点の経済的ソリューションも与える。

この限界利益は、スループット会計⁽¹⁰⁾でのスループットに相当する。最近、スループット向上での全体最適が注目されている⁽¹¹⁾。これは、従来のコスト中心主義、コストダウン志向が縮小化リスクをもつためである。

国の経済では、このスループット向上は、GDP(国内総生産)の成長につながってくる。これは、GDPが一定期間内に国内で生産された付加価値の総額であり、また限界利益の総額に相当するからである。

4. ミクロ経済と基準数理

4. 1 トラフィック会計(T会計)法の導入

このT会計は、効率にコスト、価格を入れて考えていて、効率としては稼働率を取り上げている。従来の会計システムは、暗黙的に稼働率を100%とか90%を想定している。現代のように、経営スピードが問題となるとき、この想定は現実的ではないと考えられる。

実際、一般システムには、それぞれに固有な最適稼働率が存在するので、稼働率に準拠するマネジメントも重要である。稼働率等の推定には、通常の伝統的IE手法(稼働計器、WSなど)によって、容易に可能である。

いま、サイクルあたりのコスト・モデル(図3)として、待ち型企業モデルをもとにすると、単位時間当たりの平均運用費用ECは、次式で与えられる。

$$EC = (\text{待ち費用}) + (\text{稼働費用}) + (\text{遊休費用}) \\ = \alpha_1 L + \alpha_2 \rho P + \alpha_3 (1 - \rho P), \quad \rho < 1 \quad (6)$$

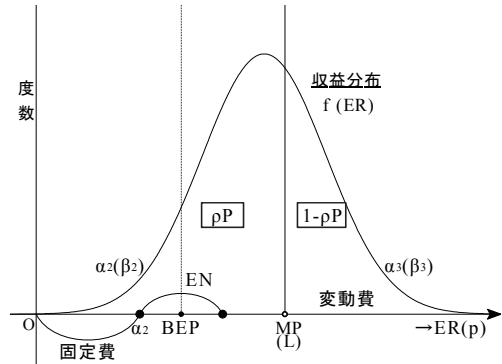


図3. 新聞売り子流トラフィック会計モデル($\alpha_2 < \alpha_3$)

式(6)で、Pは処理率であり($0 < P < 1$)、溢れ数がゼロでは $P=1$ となる。もし $\rho > 1$ の場合には、稼働率 ρ を $\rho' (= 1/\rho)$ と置き換えれば、以下の議論は同様である。このとき、平均溢れ数 η は、 $\eta = \rho - 1 (\rho > 1)$ となる。

この式(6)を変形すると、稼働費用係数 α_2 と遊休費用係数 α_3 の大小関係から、ECは以下のように2通りの表現をすることができる。

$$EC = \alpha_1 L + \{\alpha_2 + (\alpha_3 - \alpha_2)(1 - \rho P)\}, \quad \alpha_2 < \alpha_3 \quad (7)$$

$$EC = \alpha_1 L + \{\alpha_3 + (\alpha_2 - \alpha_3)\rho P\}, \quad \alpha_2 > \alpha_3 \quad (8)$$

便宜的に、式(7)の方を製造タイプ、式(8)の方をサービスタイプと呼んでいる。このとき、サイクルあたりの利益を $EN (= ER - EC)$ とすると、収益 $ER(Z)$ は次式で与えられる。

$$ER(Z) = EN + EC \quad (9)$$

4. 2 カメレオン基準の数理と運用

損益分岐点分析の場合、新聞売り子モデルをT会計法に翻訳して考えると(図3)、サイクルあたりの費用関数は以下のように与えられる。

$$C(MP) = \beta_1 MP + \beta_2 (ER - MP)^+ + \beta_3 (MP - ER)^+ \quad (10)$$

$$= \alpha_1 MP + \alpha_2 \rho P + \alpha_3 (1 - \rho P) \quad (11)$$

ただし、 $(a)^+ = \max(a, 0)$ である。上式においては、 $L < \rightarrow MP(\bar{\beta})$ 、および $\alpha_i < \rightarrow \beta_i (i=1,2,3)$ としている。また、 $MP = \alpha_2 + EN (\alpha_2 < \alpha_3)$ 、 $= \alpha_3 + EN (\alpha_2 > \alpha_3)$ である。

よって、カメレオン基準の決定(算定)は、T会計法により $a_i (i=1,2,3)$ を推定すると、次式で与えられる。

$$F(MP^*) = \frac{\alpha_3 - \alpha_1}{\alpha_2 + \alpha_3} = \bar{\beta}, \quad 0 < \bar{\beta} < 1 \quad (12)$$

ただし、 $F(\cdot)$ は収益 ER に関する分布関数である。

次に、変動するカメレオン基準(MP)の運用管理にあたっては、損益分岐点管理プロセスへの流動数管理法⁶⁾の適用が考えられる。この場合の基本式は、生産/在庫モデル⁷⁾の場合の会計への翻訳から、以下のようになる。

$$\text{次期投入量}(O) = \text{次期流出量}(D) - \text{移動基準}$$

$$\text{在庫}(MI) + \text{当期在庫量}(I) \quad (13)$$

$$\Rightarrow \text{次期運転資金}(O) = \text{次期変動費}(D) + \text{移動}$$

$$\text{限界利益}(MP) - \text{当期固定費}(I) \quad (14)$$

ただし、 $MP = Z - D$

このとき、式(13)(14)において、古典的不等式から、次の最適性条件： $O = I = MP = D (= Z/2)$ が得られる。また、式(14)は、図4のようにネットワークフローで表わせる。この考え方は、流動面(資産)管理法⁴⁾ (12)によるリアルタイム経営にも有効である。

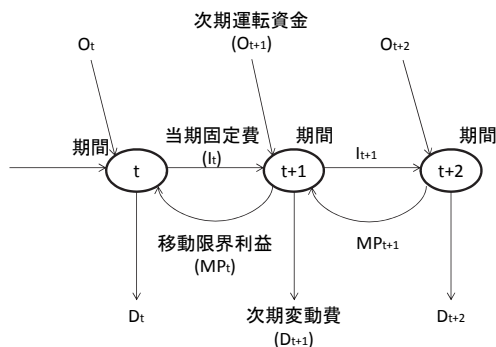


図4. 企業内ネットワークフロー—表現(会計フロー)

5. マクロ経済と基準数理

5.1 ケインズ経済への適用

マクロ経済においては、経済における見えざる手として、需要と供給におけるバランス機能に着目している。ケインズの国民所得の諸概念を産業連関表にそくして整理、加筆すれば、図5の通りである¹²⁾。(カッコ内は加筆)

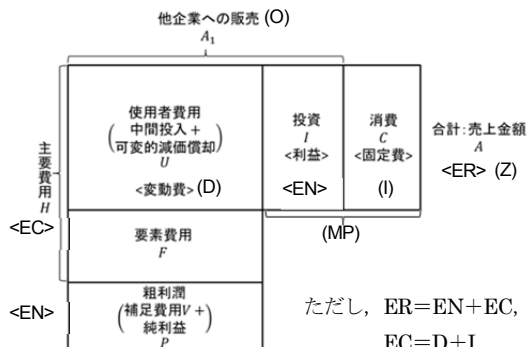


図5. ケインズ経済と所得(限界利益 MP)

最近、マクロ経済においては、投資(効率)対消費(ムダ)の配分問題が課題とされている。この問題も、表1よりカメレオン基準がソリューションに対応してくると考えられ、今後の検討になる。

表2. 経済とカメレオン基準問題

売上/所得	維持費 (β_1)	限界利益以下(β_2)	限界利益以上(β_2)
ミクロ経済	限界利益	利益(損益)	変動費
マクロ経済	限界価値	投資(貯蓄)	使用者費用

(注) 限界利益(MP) = 売上(価格) - 変動費

5.2 企業間ネットワークと運用

ケインズ経済の場合も、損益分岐点分析と同様に考えると、国民所得の経済関数は式(11)で与えられ、カメレオン基準¹²⁾が得られる。ただし、 α_2 は消費、 EN は投資であり、 MP は消費と投資の和(限界価値)である。

また、マクロ経済での個(世帯や企業)の運用管理は、式(14)と同様にして、以下のように入えられる。

$$\text{他企業への販売}(O) = \text{使用者費用}(D) + \text{移動限界価値}(MP) - \text{消費}(I) \quad (15)$$

次に、複数の企業等が流動数(面)管理法による運用管理を行っているとする。図6は、産業連関表的に、その企業等のネットワーク(例えば、SC、世帯、産業間の関連)フローを表している。この考え方は、企業等や国民所得(GDP)のネットワーク・オペレーションに有効と考えられる。

また、地域や国においては、対象システムにおける安定のために、バランスング(注4)が重要問題となる。これは、対象内の限界価値(付加価値)のメジアン・コントロールによって可能と考えられる。

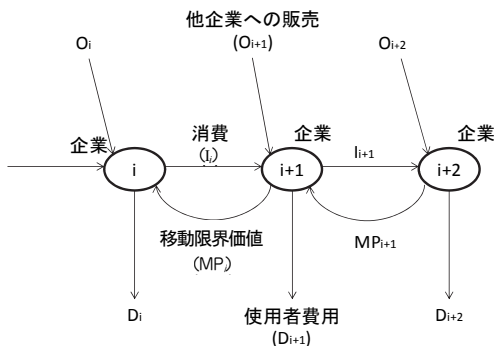


図6. 企業等のネットワークフロー(国民所得)

6. まとめと今後の課題

本総説では、経済的に効率対ムダ世界に有効な、カメレオン基準問題について解説と展望をするとともに、メジアン・コントロール法の概要を示すことができた。特に、カメレオン基準の決め方(算定)と運用法について検討して、その可能性と制御性の基礎について示した。

これにより、カメレオン基準問題が、単に経済的な効率対ムダから、需給のバランス(稼働率)の世界へ広げられることを明らかにしている。この問題は、より一般的にサービス世界においても有効で、この効率評価等とも関係のある点が注目される。

提案のメジアン・コントロール法は、やや荒い骨子の展開であるが、今後さらに詳細な検討とツールの開発(ODICSに続く)が望まれる。他方、カメレオン基準は、経済学におけるA.スミスの主著⁽¹³⁾での見えざる手(需要スピード)に対して、もう一つ著書のタイプの見えざる手⁽¹⁴⁾と見なすことができると考えられる。

ここでは、これによる経済学(GDP等)へのマネジメントの発展性も示した。今後のクラウド時代の経営高度化に向けて、本総説では企業、地域、国等のリアルタイム経営、バランスング経営⁽¹⁵⁾、さらには冗長度(ムダ)を考慮したマネジメント法に有用であることに着目している。

(注1) この原稿は、2012年度日本経営工学会春季大会予稿、秋季研究大会予稿をもとに、まとめと加筆を行ったものである。

(注2) すべての「無駄」が「無駄」ではない?!

経営工学というのは、100年ほど前に米国のテイラーという人が切り拓いた学問です。彼は、これまでは人間を中心に考えられていたが、これからはシステム(系)を中心に考え、経営方法や生産現場を合理的に管理することで、会社及び社会の生産効率をあげるべきである、という「科学的管理法」を提唱し、それが現在の経営工学につながっています。どれだけ無駄(ムダ)を省いて効率をあげられるかどうかということを考える学問だといえるでしょう。

ただ、すべてのムダがムダでしょうか、再考したい。経営工学は「仕事/ムダの仕組みの設計+運用」と考え、必要物を「理系の頭脳(冗長度)と文系の心(冗長度)」とすると⁽¹⁶⁾に準拠、カメレオン基準は、前者の冗長度(固定費)と後者の冗長度(利益)の和である経済的冗長度(限界利益)に相当する点が、注意される。

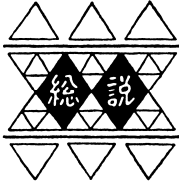
(注3)メジアン・コントロール法は、伝統的な統計的管理を例にとると、発注点(安全在庫)と発注量を同時に決定する方式として特徴づけられる。この起源は、日本における古典的流動数管理とともに、最適発注点法である伝統的な(s, S)在庫方式にも遡るかも知れない。その意味では、新方法はこの統計的方式を確率的に動的化したものへと発展させたと考えられる。

(注4)バランスング(balancing)とは、対象システムにおける集中化(bottlenecked)対分散化(balanced)の、過渡的な非均衡化状態(umequilibrating)からの安定化調整である。ある需要スピードと種々の制約のもとでは、冗長度(ムダ)資源のバランスング調整によって、その条件下での対象システムの安定化がもたらされる。

参考文献

- (1)松井正之「生産企業のマネジメントー利益最大化と工場理学」、共立出版、2005
- (2)Matsui, M., *Manufacturing and Service Enterprise with Risks : A Stochastic Management Approach*, Springer, 2008
- (3)Attneave, F., 小野他訳「心理学と情報理論ー基本概念、方法、結果」、ラティス(丸善)、1968
- (4)Matsui, M., *Development of Progressive Inventory Method toward Real Time Age*, *ACMS42011*, Sanya, China, 2011
- (5)Brogan, J.W., Exonerating Fredrick Taylor, *Industrial Engineer*, 41-44 (2011.11)
- (6)松井正之・内山広樹・藤川裕晃：オンデマンドSCMにおける在庫変動の流動数図法による管理法、日本経営工学会論文誌、

- Vol.56, No. 2, 139-145 (2005)
- (7)Johnson, L.A., and Montgomery, D.C., *Operations Research in Production Planning, Scheduling and Inventory Control*, John Wiley, 1974
- (8)Taylor, F.W., 有賀訳「科学的管理法」, ダイアモンド社, 2009
- (9)Weeks, J.K., *Optimizing Planned Load Times and Delivery Dates, 21st Annual Conference Proceedings, APICS*, pp.177-188 (1979)
- (10)Goldratt, E. M., 三木本訳「ザ・ゴール」, ダイアモンド社, 2001
- (11)本間峰一「コストダウンが会社をダメにするースルーブット向上で全体最適」, 日刊工業新聞社, 2008
- (12)Keynes, J.M., 塩野谷訳「雇用・利子および貨幣の一般理論」, 東洋経済新報社, 1995年(1936)
- (13)A.スミス:「国豊論」, 岩波文庫, 2001年(1776)
- (14)A.スミス:「道徳感情論」, 岩波文庫, 2003年(1759)
- (15)松井正之:リアルタイム経営と流動面管理法開発, 第30回横幹技術フォーラム, 日本教育会館, 2011年3月
- (16)松浦春樹:経営工学コースの特色, 神大経営工学コースガイドランス資料(PPT), 2011.4



鋼管部材の簡易な疲労損傷評価方法

大熊 武司*

安井 八紀**

Simple Method for Evaluating Fatigue damage of Pipe Members

Takeshi OHKUMA*

Hachinori YASUI**

1. はじめに

通信鉄塔、煙突の支持鉄塔および送電鉄塔等のトラス鉄塔においては、設計風速に対する安全性の他、疲労損傷に対する安全性も重要な要件である。しかしながら、現状後者については丁寧かつ簡易な検討方法が確立されているとは言い難く、設計者においてもこの問題への関心が低いのが実情である。

疲労損傷の要因としては、地震や風による鉄塔全体の応答に伴うもの、個材の風方向の振動に伴うもの、個材の風直交方向の振動、いわゆる渦励振によるものが考えられる。特に、斜材、水平材および水平ブレース、さらには応力材を補剛する補剛材は、比較的曲げ剛性が低いいため、設計風速以下での渦励振の発生も考えられる。また、大型の鉄塔においては、これらの部材に種々の継手を持つ鋼管部材が用いられる場合が多い。

本報は、風による個材振動を起因とする鋼管部材の疲労損傷に着目し、その簡易な評価法について報告するものである。

風による個材振動を起因とする疲労損傷を評価する場合には、次のような項目が明らかになっている必要がある。

- ① 継手を考慮した部材の振動特性の算定法
- ② ホットスポット応力の算定法
- ③ 照査期間における風速の累積作用時間の算定法
- ④ 風荷重および応答値の算定法
- ⑤ 疲労曲線および疲労損傷度の算定法

本報では、これらの5つの項目を順次取り上げてそれぞれの算定法を示し、最後に具体的な評価事例を示す。

項目①については、継手の影響を無視し、端部ピンとして部材の固有振動数および振動モードを評価される場合が多い。また、照査部位も部材中央とし、継手の安全性の検討が無視される場合が多い。しかしながら、継手の影響によって固有振動数や固有振動モードが両端ピンの場合と異なること、さらには、継手の安全性も重要な照査項目となることが考えられる。本報では、通信鉄塔等に多く採用されているCTによる管通し継手のFEM解析結果に基づいて、継手の影響を考慮した部材の振動特性の簡易な評価法⁽¹⁾⁽²⁾を示す。

項目②については、現状、一般論として算定法を提示することは困難であるため、項目①で用いる解析モデルの中から1例を取り上げ、ホットスポット応力の算定事例を示す。

項目③については、幾つかの方法が提案⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾されているが、近年では、その暴風の発生要因を台風と非台風に区分して評価する方法がしばしば用いられている⁽⁶⁾。暴風については、筆者等が前報において示した荷重指針⁽⁷⁾から暴風の累積作用時間を簡易に評価する方法⁽⁸⁾を用いることとし、本報では詳細については触れない。暴風以外については、近隣の気象官署の観測データを Weibull 分布に当てはめ、その結果から算定する方法を算定事例において示す。

項目④については、文献⁽⁷⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾等を参考に、項目①、②の結果を考慮して風方向および風直交方向の荷重、加えて、ホットスポット応力の算定法を示す。

項目⑤については、文献⁽¹²⁾に準じて算定方法を示す。

2. 継手を考慮した部材の振動性状

筆者等は、部材および継手の有限要素モデルによる固有値解析を行い、その結果に基づいて固有振動数および

* 名誉教授 工学研究所客員教授

* Professor Emeritus

** (株)泉創建エンジニアリング 都市環境技術研究所

** Izumi Sohken Engineering Co., Ltd.

固有振動モードを簡易に評価する方法を提案している⁽¹⁾⁽²⁾。本報では、その概要を示す。

2.1 有限要素法による固有値解析

(1) 有限要素モデル

検討対象は表 2-1 および図 2-1 に示すような 366 種類の鋼管部材とした。ここでの部材長 l はボルト重心間距離とする。検討長さの下限値 l_{min} は両端ピン⁽¹³⁾として荷重指針⁽⁷⁾における判定式より導かれる下式より算定した。

検討風速 U_H の上限値(90.7m/s)は、荷重指針⁽⁷⁾の再現期間 500 年の風速で最も高い値(=58m/s)、地表面粗度区分を II、地上からの高さを 200m として定めた。検討長さの上限値 l_{max} は、両端ピンとした細長比の上限が概ね 200 となるように 10m とした。因みに、ここでの検討部材長は、せん断変形を無視している Bernoulli-Euler の曲げ梁公式より得られる曲げ振動解⁽¹³⁾の適用範囲内である。

$$l_{min} = \max \left\{ \left(\frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \frac{0.83D}{U_H S_t} \right)^{1/2}, 15D \right\} \quad (2.1)$$

ここに、 ρ 、 E 、 D 、 A および I は、それぞれ部材の密度、ヤング率、鋼管外径、断面積、断面 2 次モーメント、 S_t はストローハル数で 0.2 としている。

解析モデルの一例を図 2-2 に示す。

本研究では、MSC.MARC の 4 節点厚肉シェル要素を用い、板厚方向は 5 層とした。要素分割規則は以下のようなものである。

割込溶接区間での軸方向の要素長さは、端部から $5t$ (t : 鋼管板厚、図 2-1 参照)の範囲では鋼管板厚と一致させ、それらの内側については CT フランジ板厚 t_f と同程度とした。鋼管の円周方向の要素長さは、鋼管の板厚 t と概ね一致⁽¹²⁾させた。鋼管軸方向の要素長さは、継手端部

から中央側の $5t$ 区間では鋼管板厚 t と一致させ、同様に l_w 区間(l_w : 割込み溶接区間の長さ、図 2-1 参照)では等比分割(10 要素)、中央部では、鋼管のみの予備固有値解析結果から部材長の 1/20 以下であれば十分な精度が得られることを確認し、約 100mm とした。

CT の要素長さはそれぞれの板厚(t_w, t_f)と同程度とした。

質量は密度として与え、CT フランジのボルト孔の外周節点(各 1 本に付 8 節点)において並進変位を、部材中央では対称条件として軸方向変位と全回転角を拘束した。

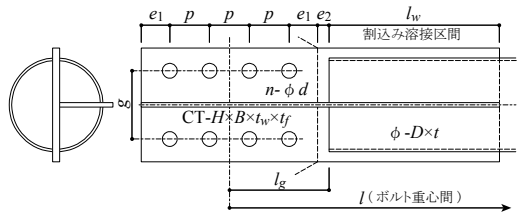


図 2-1 管通しガセットプレートの形状寸法

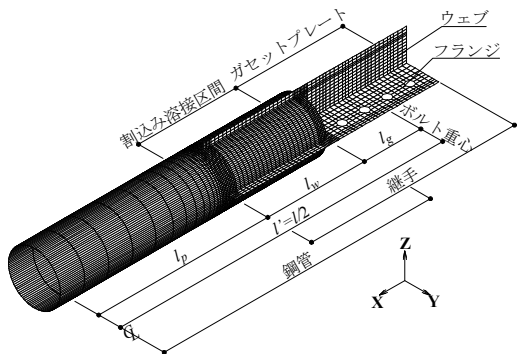


図 2-2 解析モデルの事例(165-CT8_020)

表 2-1 解析モデル一覧

名称※	鋼管 (mm)		CT形鋼 (mm)				ボルト本数	ボルト孔径・ピッチ・ゲージ等 (mm)					長さ				
	D	t	H	B	t _w	t _f		n	d	g	p	e ₁	e ₂	l _w (mm)	l (m)		
															△l	l _{min}	l _{max}
165-CTn_l	165.2	4.5	100	200	8	12	4,6,8	26	120	70	50	20	300	0.5	2.0	10.0	
139-CTn_l	139.8	4.0	87.5	175	7.5	11	4,6,8	24	105	60	45	20	280	0.5	2.0	10.0	
114-CTn_l	114.3	3.5	87.5	175	7.5	11	4,6,8	24	105	60	40	20	160	0.5	1.0	10.0	
101-CTn_l	101.6	3.2	75	150	7	10	4,6,8	24	90	60	40	20	140	0.5	1.0	10.0	
089-CTn_l	89.1	3.2	75	150	7	10	4,6,8	24	90	60	40	20	100	0.5	1.0	10.0	
076-CTn_l	76.3	3.2	75	150	7	10	4,6,8	24	90	60	40	20	100	0.5	1.0	10.0	

※ 名称中の n はボルト本数、l は部材の長さを示し、2.0mの場合には020と表記

(2) 強(Y)軸方向の固有振動数と振動モード

強(Y)軸方向の固有一次振動数および振動モードについてFEM解析結果とBernoulli-Eulerの曲げ梁公式より導かれる一様な部材の曲げ振動解¹³⁾(以降、理論解と呼ぶ)を比較して図2-3に示す。

同図に示すように強(Y)軸方向の固有振動数および振動モードは、部材が変断面であることによって振動モードが曲折する点を除けば、両端固定とした場合と良く対応する。FEMによる固有振動数ならびに振動モードがやや硬めになっているのは、継手の長さが有限であるため、実質的な部材長が短くなるためである。以上の結果は、平鋼、U字継手および溝形継手の強軸方向や十字継手においても同様な傾向を示すと考えられる。

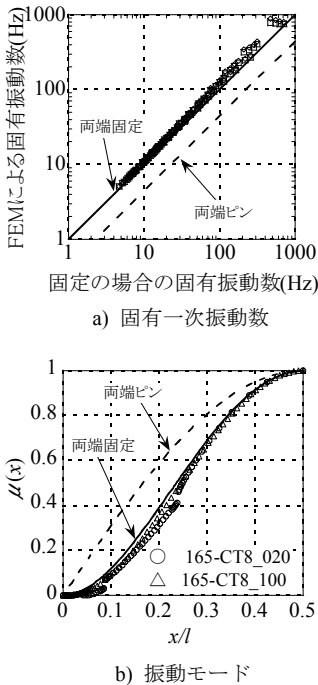


図2-3 強(Y)軸方向の固有振動数と振動モード

(3) 弱(Z)軸方向の固有振動数と振動モード

強軸と同様に弱軸の固有振動数と固有振動モードをFEM解析結果と理論解を比較して図2-4に示す。

同図に示すように、弱軸方向の固有振動数および振動モードは、半固定状態の振動数および振動モードとなり、部材長が長い程、固定度が高い。

(4) 弱(Z)軸方向モード時の支持部近傍の変位分布

図2-5に部材長が3mと等しく、支持ボルト本数がそれぞれ4本と6本の場合について支持部近傍のCTウェ

ブの軸方向変位モード値分布を示す。なお、同図は部材中央における弱(Z)軸方向変位モード値が一致するように規準化している。

同図から明らかのように、支持ボルト本数が少ない程、CTのウェブのモード値が大きく、ボルト重心を中心に反時計回りに回転したような変位モードとなっている。ウェブも拘束された固定支持と比較して考えると、ボルト本数が少ないほど固定度が小さく、CTのウェブが有効に機能していないと見ることができる。

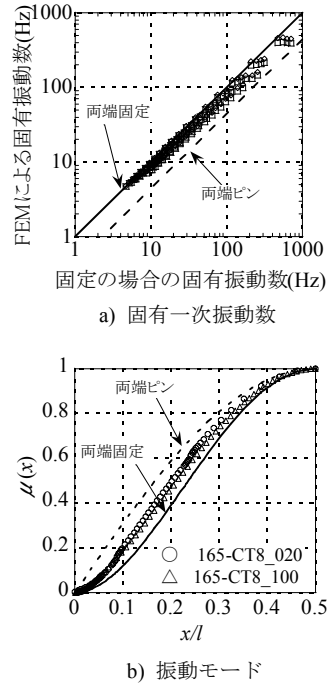


図2-4 弱(Z)軸方向の固有振動数と振動モード

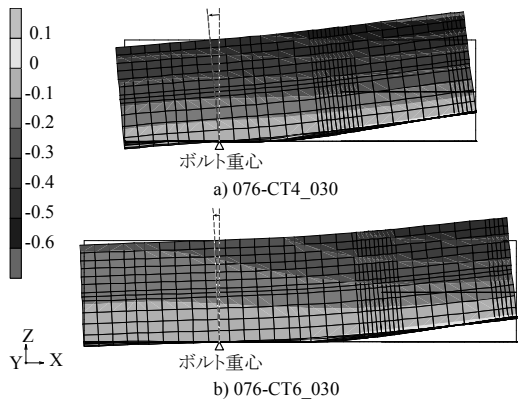


図2-5 支持ボルト本数の違いによるCTウェブの支持部近傍における軸(X)方向変位モードの差異

2.2 振動特性の簡易評価法

(1) 一様な部材の固有振動数と振動モード

Bemoulli-Euler の曲げ梁公式より導かれる一様な部材の曲げ振動の一般解は、次のように表わされる⁽¹³⁾。

$$\mu'(x) = A_1 \cos \gamma x + A_2 \sin \gamma x + A_3 \cosh \gamma x + A_4 \sinh \gamma x \quad (2.2)$$

$$\omega = (c_k/l)^2 \sqrt{EI/\rho A} \quad (2.3)$$

$$c_k = \gamma l \quad (2.4)$$

ここに、 $\mu'(x)$ 、 ω および γ は振動モード、固有円振動数および波動伝播定数、 $A_1 \sim A_4$ は積分定数である。また、 c_k は材端の固定度によって定まる係数で、1次振動に限定すると、両端ピン、両端固定の場合には、それぞれ、 $c_k = \pi$ 、 $c_k \approx 4.73004$ である。ここで、両端部の固定度を表わす係数 k_f (固定:1, ピン:0)を導入すると、図2-6に示すように c_k は(2.5)式で近似できる。

$$c_k = \pi + (4.73004 - \pi) \left\{ 1 - (1 - k_f)^{1.1145} \right\}^{0.78956} \quad (2.5)$$

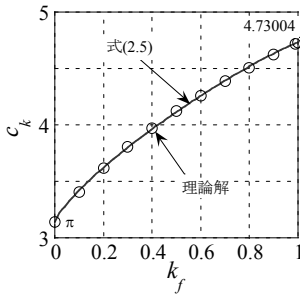


図2-6 k_f と c_k の関係

ここで、部材中央の変位片振幅を1とすると、その振動モード、曲げモーメント $M(x)$ および単位長さ当たりの静的分布荷重 $w(x)$ は以下のように表わされる。

$$\mu(x) = \mu'(x)/\mu'(l/2) = A_1 \cos \gamma x + A_2 \sin \gamma x + A_3 \cosh \gamma x + A_4 \sinh \gamma x \quad (2.6)$$

$$M(x) = -EI\gamma^2 (A_1 \cos \gamma x + A_2 \sin \gamma x - A_3 \cosh \gamma x - A_4 \sinh \gamma x) \quad (2.7)$$

$$w(x) = EI\gamma^4 \cdot \mu(x) \quad (2.8)$$

ここに、 $A_1 \sim A_4$ は部材中央の変位片振幅が1の場合の積分定数で、以下のように近似できる。(資料未補足1参照)

$$A_1 = -1.2834k_f + 1.0817k_f^2 - 0.43021k_f^3 \quad (2.9)$$

$$A_2 = 1 - 0.52654k_f + 0.26441k_f^2 - 0.1199k_f^3 \quad (2.10)$$

$$A_3 = -A_1 \quad (2.11)$$

$$A_4 = -1.206k_f + 0.95116k_f^2 - 0.36565k_f^3 \quad (2.12)$$

また、図2-7に示すように、振動モードを示す(2.6)式は、両端ピンの変位モード $\mu_{pin}(x)$ と両端固定の変位モード $\mu_{fix}(x)$ の一次結合によって下式のようにも近似できる。

$$\mu(x) = (1 - k_f)\mu_{pin}(x) + k_f\mu_{fix}(x) \quad (2.13)$$

$$\mu_{pin}(x) = \sin(\pi x/l) \quad (2.14)$$

$$\mu_{fix}(x) = B_1(\cos \gamma_f x - \cosh \gamma_f x) + B_2(\sin \gamma_f x - \sinh \gamma_f x) \quad (2.15)$$

$$B_1 \approx -0.629665 \quad (2.16)$$

$$B_2 \approx 0.618647 \quad (2.17)$$

$$\gamma_f l \approx 4.73004 \quad (2.18)$$

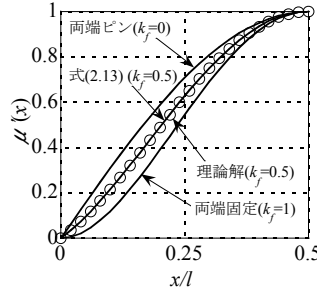


図2-7 振動モードの比較

(2) ウェブの拘束度

一様な部材の中央に集中荷重 P が作用する場合、部材中央変位に対する材端から1/4の位置における変位の比は、両端ピンの場合11/16、両端固定の場合には1/2となる。

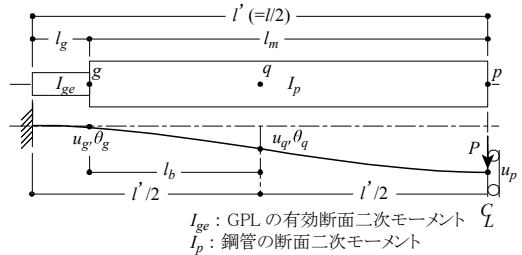


図2-8 端部固定度を簡易評価するためのモデル

一方、図2-8に示すように、割込溶接区間の剛性増加分を無視して部材をガセットと鋼管で構成された変断面と見なすと、部材中央点 p の変位 u_p および点 q の変位 u_q はそれぞれ以下のように算定できる。

$$u_p = \frac{\lambda}{12I_p I_{ge}(I_p l_g + I_{ge} l_m)} \frac{P}{E} \quad (2.19)$$

$$\lambda = I_p^2 l_g^4 + I_{ge}^2 l_m^4 + I_p I_{ge} l_g l_m (4l_g^2 + 6l_g l_m + 4l_m^2) \quad (2.20)$$

$$u_q = \left\{ 1 - \left(\frac{2l_b^3}{l_g^3} + \frac{3l_b^2}{l_g^2} \right) \frac{I_{ge}}{I_p} \right\} u_g + l_b \left\{ 1 + \left(\frac{l_b^2}{l_g^2} + \frac{2l_b}{l_g} \right) \frac{I_{ge}}{I_p} \right\} \theta_g \quad (2.21)$$

$$u_g = \frac{(I_p l_g^2 + 4I_{ge} l_g l_m + 3I_{ge} l_m^2) \theta_g^2}{12I_{ge}(I_p l_g + I_{ge} l_m)} \frac{P}{E} \quad (2.22)$$

$$\theta_g = \frac{(l_g + l_m) l_m}{2(I_p l_g + I_{ge} l_m)} \frac{P}{E} \quad (2.23)$$

ここに、CTのウェブ突出部の有効率 α_e を下式のようにウェブ突出高さ $H - t_f$ (H :ウェブ高さ、 t_f :フランジ厚)に対する有効高さ h_e の比として定義し、 I_{ge} はこれに対応するガセットプレートの有効断面二次モーメントとする。

$$h_e = \alpha_e (H - t_f) \quad (2.24)$$

FEM解析結果と理論解から以下のような手順でウェブの有効率 α_e を逆算する。

まず、FEM解析結果の振動モードに式(2.13)を当てはめて固定度 k_f を、 k_f を下式に代入して得られる変位の比 u_q/u_p を算定する。

$$u_q/u_p = \frac{11}{16}(1 - k_f) + \frac{1}{2}k_f \quad (2.25)$$

この変位の比 u_q/u_p を満足する I_{ge} を式(2.19)~(2.23)より収斂計算によって算定し、ウェブの有効率 α_e を求める。

以上の手順により逆算したウェブの有効率 α_e を図2-9に示す。同図に示すように、ボルトの本数 $n=4$ の場合には概ね $\alpha_e=0.5$ 、 $n=6$ の場合には概ね $\alpha_e=0.75$ 、 $n=8$ の場合には概ね $\alpha_e=1$ が下限値である。 α_e が1を超えるのは割込溶接区間の剛性の割増を考慮していないことが最も大きな要因である。

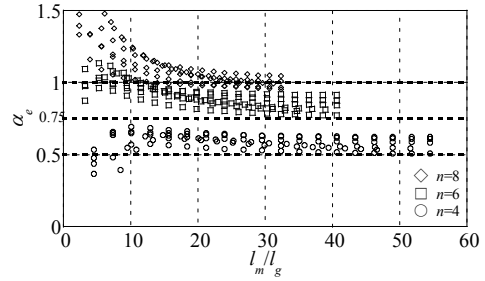


図2-9 ウェブ突出部の有効率 α_e

(3) 振動数および振動モードの簡易評価法

まず、端部ボルトの本数 n に基づいて式(2.26)よりウェブの有効率 α_e を求め、これに基づいてガセットプレート断面二次モーメントを算定する。

$$\alpha_e = \min(n/8, 1.0) \quad n \geq 4 \quad (2.26)$$

続いて、式(2.19)~(2.23)を用いて部材中央変位 u_p と端部から1/4の点 q の変位 u_q を求め、式(2.25)を書き換えて得られる下式より固定度 k_f を算定する。

$$k_f = (11 - 16u_q/u_p)/3 \quad (2.27)$$

ただし、 $k_f > 1$ の場合は $k_f = 1$ 、 $k_f < 0$ の場合は $k_f = 0$ とする。

さらに、固定度 k_f を式(2.5)に代入して c_k を、 c_k を式(2.3)に代入して固有一次円振動数 ω を、さらに k_f を式(2.6)、(2.9)~(2.12)あるいは(2.13)に代入して振動モード $\mu(x)$ を得ることができる。

以上の手順で算定した簡易法とFEMによる固定度 k_f 、固有一次振動数 f_1 を全モデルについて、振動モード $\mu(x)$ については代表事例を図2-10に比較して示す。同図から、簡易法による固定度 k_f および固有一次振動数 f_1 は概ね10%の誤差の範囲で推定でき、振動モード $\mu(x)$ も概ね良い対応を示す。本方法が有効であることが解る。

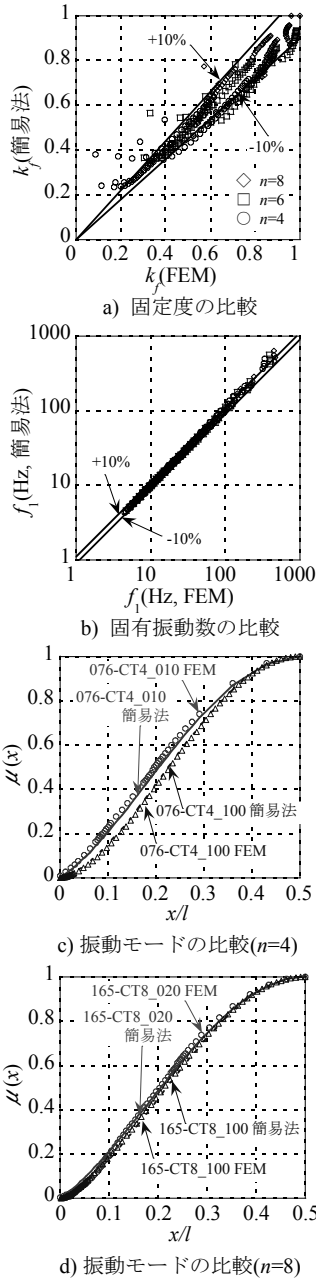


図2-10 簡易法とFEMの比較

3. ホットスポット応力の算定法

3.1 算定法

疲労設計指針⁽¹²⁾では、「FEMによってホットスポット応力を算定する場合には、ソリッド要素を用い、溶接ビードもモデル化することが望ましい」としている。しかしながら、ここで対象とする母材が薄肉の鋼管で材軸方向に長くモデル化しなければならないことから、前章の

FEM解析では3次元のシェル要素を用い、溶接ビードはモデル化していない。また、同指針では、このようなシェル要素を用いた場合のホットスポット応力の算定例として、図3-1に示すような国際船級協会連合の事例を取り上げている。本報ではこの方法を採用する。

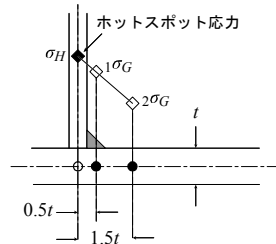


図3-1 ホットスポット応力の求め方の例⁽¹²⁾

具体的には、まず、ホットスポット応力は板表面の応力度でなければならないので、板厚の最外縁層の Gauss の積分点応力度 $\sigma_{j,o}$ と最内縁層の Gauss の積分点応力度 $\sigma_{j,i}$ より、表面の応力度を下式で算定する。

$$k\sigma_j = k\sigma_{j,o} + (k\sigma_{j,o} - k\sigma_{j,i}) / (2n_L - 2) \quad (3.1)$$

ここに、 k は要素の番号、 n_L は要素の板厚方向の層数、 j は Gauss の積分点の番号で、ここでは I, II, III, IV と表わす。

図3-1においての◇の応力度が重心位置での応力度 $k\sigma_G$ であるので、鋼管の円周方向の全ての要素長さが鋼管板厚と概ね一致すれば、ホットスポット応力度 $\sigma_{H,A}$ は以下のように算定できる。

$$\sigma_{H,A} = 1\sigma_G + (1\sigma_G - 2\sigma_G) / 2 \quad (3.2)$$

$$k\sigma_G = \sum_{j=1}^{IV} k\sigma_j / 4 \quad (3.3)$$

3.2 ホットスポット応力算定例

076_CT4_015 ($D=76.3\text{mm}$, $n=4$, $l=1.5\text{m}$, 表2-1参照)を事例に、強軸方向振動時および弱軸方向振動時において部材中央での変位片振幅が1mとなる場合について検討する。

(1) 強軸方向振動時

算定結果を図3-2に示す。なお、図中の割込み溶接区間より部材中央側の応力度は鋼管の縁応力に相当する。また、 M/Z_p は簡易法によって求めた曲げモーメント M を全区間に渡って鋼管の断面係数 Z_p で除して求めた縁応力である。

簡易法による縁応力は、FEM解析よりやや小さめである。これは、簡易法によるこの方向の振動数および振動モードがやや柔らかめに評価されることに起因する。

割込み溶接区間の部材中央側端部での応力集中は顕著で、この位置におけるホットスポット応力 $\sigma_{H,A} = 4.440 \times 10^8 \text{ kN/m}^2$ が疲労検討用の応力で、応力集中係数は10程度と大きな値である。

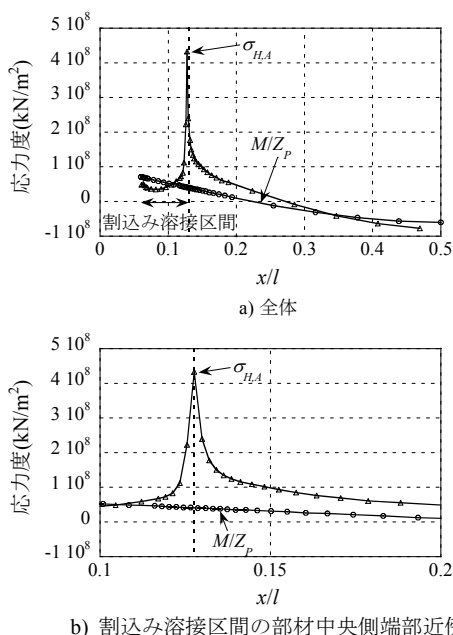


図3-2 強軸振動時の応力分布の算定例

(2) 弱軸方向振動時

算定結果を図3-3に示す。

同図に示すように部材中央側においては、簡易法により求めた縁応力 M/Z_p はFEMによる解析結果に良く対応しており、簡易法によって算定される曲げモーメントはこの区間では妥当に評価されていることが解る。

一方、部材端部から割込み溶接区間の約2倍の範囲では、ホットスポット応力と縁応力 M/Z_p の差異は大きく、特に、割込み溶接区間の部材中央側端部での応力集中は顕著である。因みに $\sigma_{H,A} = 1.140 \times 10^8 \text{ kN/m}^2$ で、応力集中係数は7程度と大きな値である。

なお、このモデルでホットスポット応力が最大となるのは、割込み溶接区間の部材中央側端部においてであるが、部材によっては逆側端部の場合もあるので注意が必要である。

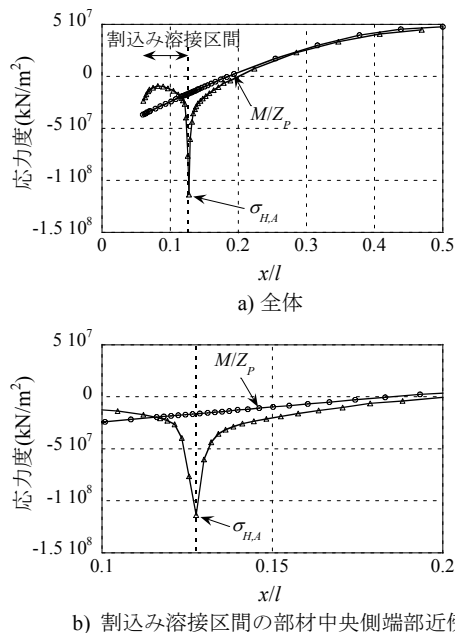


図3-3 弱軸振動時の応力分布の算定例

4. 風速の累積作用時間の簡易評価方法

筆者等は、暴風による風速の累積作用時間の簡易評価方法を前報において提案し、その妥当性を示している⁽⁸⁾。この簡易法で用いられている算定式とその概要を以下に示す。

まず、照査期間 N 年において i 番目に大きな暴風の最大風速 U_r は下式で算定する。

$$U_r = U_0 k_{r,W} \quad (4.1)$$

$$k_{r,W} = 0.63(\lambda_U - 1) \ln r - 2.9\lambda_U + 3.9 \quad (4.2)$$

$$\lambda_U = U_{500}/U_0 \quad (4.3)$$

$$r_i = N/(i - 0.5) \quad (i = 1, \dots, mN) \quad (4.4)$$

ここに、 U_0 、 U_{500} および $k_{r,W}$ は、荷重指針⁽⁷⁾における基本風速、再現期間500年の風速および再現期間換算係数で、 r_i および m は i 番目に大きな暴風の再現期間および年平均の暴風数である。因みに、式(4.1)～式(4.3)は荷重指針⁽⁷⁾を転用したものである。

それぞれの暴風の最大風速に対する風速の比の24時間に渡る時間変化は、式(4.5)または式(4.6)で算定する。

$$r_U(t) = (1 + C_1 t) / \exp(C_2 t^{0.70}) \quad (4.5)$$

$$r_U(t) = (1 + C_3 t^{2.2}) / \exp(C_4 t^{1.2}) \quad (4.6)$$

$$C_1 = \min(-0.532 + 0.0192\theta_N, 0.217) \quad (4.7)$$

$$C_2 = \min(-0.444 + 0.0210\theta_N, 0.375) \quad (4.8)$$

$$C_3 = \min(-0.0565 + 0.00201\theta_N, 0.0199) \quad (4.9)$$

$$C_4 = \min(-0.196 + 0.00870\theta_N, 0.135) \quad (4.10)$$

ここに、 t は時間(単位:hr)で0~24の値、 θ_N は対象地点の緯度(単位:°)である。なお、式(4.5)は式(4.6)に比較して安全側の値を与える。

以上によって算定される照査期間の暴風の風速を風速毎に整理することで、暴風による風速の累積作用時間は算定できる。

5. 風荷重および応答値の算定法

5.1 風方向の風荷重と応答値

ここでは、安全側の評価として、部材の各部に作用する変動風力が部材中央高さ Z での変動風速に比例するものとする。すなわち、部材に作用する風圧力は空間的に完全相関とする。この場合、平均風力係数を C_D 、風方向の1次振動モードを $\mu_D(x)$ とすると、風方向の一般化風力 $S_F(f)$ は以下のように表わされる。因みに、平均風力係数は荷重指針⁷⁾に準ずると、 $C_D = 1.2$ とできる。

$$S_F(f) = 4(q_Z C_D D l)^2 I_Z^2 \frac{S_u(Z, f)}{\sigma_{uz}^2} \Phi^2 \quad (5.1)$$

$$\Phi^2 = \int_0^l \int_0^l \mu_D(x') \mu_D(x'') dx' dx'' \quad (5.2)$$

$$x' = x/l \quad (5.3)$$

$$q_Z = \rho_a U_Z^2 / 2 \quad (5.4)$$

$$U_Z = U_0 K_D E_Z k_{rW} \quad (5.5)$$

$$E_Z = E_r E_g \quad (5.6)$$

$$E_r = \begin{cases} 1.7(Z/Z_G)^\alpha & Z_b < Z \leq Z_G \\ 1.7(Z_b/Z_G)^\alpha & Z \leq Z_b \end{cases} \quad (5.7)$$

$$I_Z = I_{rZ} E_{gI} \quad (5.8)$$

$$I_{rZ} = \begin{cases} 0.1(Z/Z_G)^{-\alpha-0.05} & Z_b < Z \leq Z_G \\ 0.1(Z_b/Z_G)^{-\alpha-0.05} & Z \leq Z_b \end{cases} \quad (5.9)$$

$$S_u(Z, f) = \frac{4\sigma_{uz}^2 (L_Z/U_Z)}{\{1 + 70.8(fL_Z/U_Z)^2\}^{5/6}} \quad (5.10)$$

$$L_Z = \begin{cases} 100(Z/30)^{0.5} & 30\text{m} < Z \leq Z_G \\ 100 & Z \leq 30\text{m} \end{cases} \quad (5.11)$$

ここに、 ρ_a 、 U_0 、 q_Z 、 U_Z 、 I_Z 、 $S_u(Z, f)$ 、 σ_{uz} および L_Z は、空気密度、基本風速、部材中央高さ Z での

平均速度圧、平均風速、乱れ強さ、変動風速のパワー・スペクトル密度、同標準偏差および乱れのスケールで、 f は周波数である。また、 k_{rW} は(4.2)式に示す再現期間換算係数、 K_D は風向係数でここでは1とする。さらに、 E_g および E_{gI} は小地形による平均風速および乱れ強さの補正係数、 α 、 Z_G および Z_b は風速の鉛直分布を定めるパラメータであり、詳細は荷重指針⁷⁾を参照されたい。

一般化変位の分散 σ_q^2 は下式で表わされる。

$$\begin{aligned} \sigma_q^2 &= \frac{1}{\tilde{K}_D^2} \left[\int_0^\infty S_F(f) df + \frac{\pi}{4\zeta_D} f_D S_F(f_D) \right] \\ &= 4 \left(\frac{q_Z C_D D l}{\tilde{K}_D} \right)^2 I_Z^2 \Phi^2 \\ &\quad \times \left[\int_0^\infty \frac{S_u(Z, f)}{\sigma_{uz}^2} df + \frac{\pi}{4\zeta_D} \frac{f_D S_u(Z, f_D)}{\sigma_{uz}^2} \right] \end{aligned} \quad (5.12)$$

$$\tilde{K}_D = (2\pi f_D)^2 \tilde{M}_D \quad (5.13)$$

ここに、 f_D 、 ζ_D 、 \tilde{K}_D および \tilde{M}_D は風方向の1次振動に対する固有振動数、減衰定数、一般化剛性および一般化質量である。

さらに、

$$B_D = \int_0^\infty \frac{S_u(Z, f)}{\sigma_{uz}^2} df = 1 \quad (5.14)$$

なので、

$$F = \frac{f_D S_u(Z, f_D)}{\sigma_{uz}^2} \quad (5.15)$$

$$R_D = \frac{\pi}{4\zeta_D} F \quad (5.16)$$

なる係数を導入すれば、一般化変位の標準偏差 σ_q は以下のように表わされる。

$$\sigma_q = 2 \left(\frac{q_Z C_D D l}{\tilde{K}_D} \right) I_Z \Phi \sqrt{1 + R_D} \quad (5.17)$$

また、変動変位の最大値の部材軸方向分布 $y_{D, \max}(x)$ は、ピークファクター g_D を考慮して次のように表わされる。

$$y_{D, \max}(x) = g_D \sigma_q \mu_D(x) \quad (5.18)$$

$$g_D = \sqrt{2 \ln(600\nu_D)} + \frac{0.577}{\sqrt{2 \ln(600\nu_D)}} \quad (5.19)$$

$$\nu_D = f_D \sqrt{R_D / (1 + R_D)} \quad (5.20)$$

なお、 ν_D は風方向のレベルクロスング数である。

ここで、簡単のため平均風速に対する平均変位も1次振動モードに比例すると仮定すれば、一般化平均風力 \bar{F} および平均変位の軸方向分布 $\bar{Y}_D(x)$ は以下のように表わされる。

$$\bar{F} = q_Z C_D D l \Phi \quad (5.21)$$

$$\bar{Y}_D(x) = \frac{q_Z C_D D l}{\tilde{K}_D} \Phi \mu_D(x) \quad (5.22)$$

$$\Phi = \int_0^1 \mu_D(x') dx' \quad (5.23)$$

なお、風方向の1次振動数を f_D とすれば、この方向の固定度 $k_{f,D}$ を考慮して、1次振動の一般化質量 \tilde{M}_D および Φ は以下のように近似できる。(資料未補足2参照)

$$\tilde{M}_D = \rho A l \cdot \left\{ \frac{1}{2} (1 - k_{f,D})^2 + 0.396478 k_{f,D}^2 + 0.878228 (1 - k_{f,D}) k_{f,D} \right\} \quad (5.24)$$

$$\Phi = 0.636619 (1 - k_{f,D}) + 0.523164 k_{f,D} \quad (5.25)$$

さらに、平均風速に対する平均変位も1次振動モードに比例すると仮定しているのので、平均曲げモーメントの軸方向分布 $\bar{M}_D(x)$ は以下のように表わされる。

$$\begin{aligned} \bar{M}_D(x) = & -EI_D \gamma_D^2 \frac{q_Z C_D D l}{\tilde{K}_D} \Phi \\ & \times (A_{1,D} \cos \gamma_D x + A_{2,D} \sin \gamma_D x \\ & - A_{3,D} \cosh \gamma_D x - A_{4,D} \sinh \gamma_D x) \end{aligned} \quad (5.26)$$

なお、 I_D 、 γ_D および $A_{1,D} \sim A_{4,D}$ は、風方向に関する断面2次モーメント、固定度 $k_{f,D}$ を考慮した波動伝播定数および積分定数である。

また、部材中央における変位片振幅が1である場合のホットスポット応力が σ_H として得られている場合には、平均風力によるホットスポット応力 $\bar{\sigma}_{HD}$ は以下のように表わされる。

$$\bar{\sigma}_{HD} = \frac{q_Z C_D D l}{\tilde{K}_D} \Phi \cdot \sigma_H \quad (5.27)$$

ガスト影響係数 G_D は以下のように定義されるので、

$$G_D = 1 + \frac{y_{D,\max}(x)}{\bar{Y}_D(x)} \quad (5.28)$$

であり、式(5.18)および式(5.22)を考慮して以下のように表わされる。

$$G_D = 1 + 2g_D I_Z \sqrt{1 + R_D} \quad (5.29)$$

したがって、単位長さ当たりの変動最大荷重 $\hat{w}_D(x)$ 、変動最大曲げモーメントの軸方向分布 $\hat{M}_D(x)$ および最

大の変動ホットスポット応力 $\hat{\sigma}_{HD}$ は以下のように表わされる。

$$\hat{w}_D(x) = q_Z C_D D \cdot (G_D - 1) \quad (5.30)$$

$$\hat{M}_D(x) = \bar{M}_D(x) \cdot (G_D - 1) \quad (5.31)$$

$$\hat{\sigma}_{HD} = \bar{\sigma}_{HD} \cdot (G_D - 1) \quad (5.32)$$

5.2 風直交方向の風荷重と応答値

2章において、部材中央の変位片振幅が1となる場合の静的分布荷重 $w(x)$ は式(2.8)で表わされることを示した。この式に式(2.3)を考慮すると以下のように書き換えられる。

$$w(x) = \omega^2 \rho A \cdot \mu(x) \quad (5.33)$$

この式と荷重指針⁷⁾の円形断面をもつ部材の渦励振による荷重を考慮すると、風直交方向の1次振動の固有振動数を f_L 、振動モードを $\mu_L(x)$ とすると、渦励振による単位長さ当たりの最大風荷重 $\hat{w}_L(x)$ は以下のように表わされる。

$$\begin{aligned} \hat{w}_L(x) = & (2\pi f_L)^2 \rho A \cdot Y_L \cdot \mu_L(x) \\ = & (2\pi f_L)^2 \frac{M}{L} \cdot Y_L \cdot \mu_L(x) \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$Y_L = \frac{0.26 U_r^*}{0.75 \delta^{1.1} + 0.36 U_r^*} D \quad (5.35)$$

$$U_r^* = 5 + 3/\delta \quad (5.36)$$

$$\delta = \frac{4\pi \zeta_L M}{\rho_a D^2 l} \quad (5.37)$$

ここで、 Y_L 、 M 、 U_r^* 、 δ および ζ_L は、部材中央の変位、部材の全質量、無次元共振風速、質量減衰パラメータおよび風直交方向の1次振動の減衰定数である。

さらに、この荷重による最大曲げモーメントの分布 $\hat{M}_L(x)$ およびホットスポット応力 $\hat{\sigma}_{HL}$ は以下のように表わされる。

$$\begin{aligned} \hat{M}_L(x) = & -EI_L \gamma_L^2 Y_L \\ & \times (A_{1,L} \cos \gamma_L x + A_{2,L} \sin \gamma_L x \\ & - A_{3,L} \cosh \gamma_L x - A_{4,L} \sinh \gamma_L x) \end{aligned} \quad (5.38)$$

$$\hat{\sigma}_{HL} = Y_L \sigma_H \quad (5.39)$$

なお、 I_L 、 γ_L および $A_{1,L} \sim A_{4,L}$ は、この方向に関する断面2次モーメント、固定度 $k_{f,L}$ を考慮した波動伝播定数および積分定数である。

6. 疲労損傷評価方法

6.1 応答振幅と繰返し回数の評価

風速 U_{Zk} に対する疲労検討用のホットスポット応力振幅 $\Delta\sigma_k$ は両振幅なので、以下のように算定できる。

$$\Delta\sigma_k = 2\hat{\sigma}_{Hk} \tag{6.1}$$

この応答振幅の繰返し回数を評価する上で、安全側に以下のように仮定する。

- ① 風向は部材に正対する。
- ② 各風速での最大応答が固有振動数で累積作用時間に渡って繰返される。

これらの仮定により、風方向の場合の繰返し回数 n_k は、この風速の累積作用時間 T_k と風方向の固有振動数 f_D を考慮して以下のように算定できる。

$$n_k = T_k f_D \tag{6.2}$$

また、風直交方向に対する円形断面部材の渦励振については次のように考える。

荷重指針⁷⁾では、渦励振が発生する下界の風速 $U_{r\min}$ をストローハル数 $S_t = 0.2$ および安全率=1.2 を考慮して以下のように定めている。

$$U_Z \geq U_{r\min} = 4.2 f_L D \approx f_L D / 1.2 S_t \tag{6.3}$$

本報では下式のように、渦励振が発生する風速域の上界 $U_{r\max}$ に対しても安全率 1.2 を考慮することとする。

$$U_{r\min} \leq U_Z \leq U_{r\max} \tag{6.4}$$

$$U_{r\min} = 4.2 f_L D \tag{6.5}$$

$$U_{r\max} = 6.0 f_L D = 1.2 f_L D / S_t \tag{6.6}$$

この風速域の累積作用時間を T_r とすると、風直交方向の固有振動数 f_L を考慮して以下のように算定できる。

$$n_r = T_r f_L \tag{6.7}$$

6.2 累積疲労損傷度の評価方法

次章計算例にて示す。

7. 疲労損傷評価事例

7.1 算定条件

建設地および地表面粗度区分、基本風速 U_0 および再現期間 500 年の風速 U_{500} 、部材中央位置の地上からの高さ Z 、部材および継手、照査期間 N を以下とし、レベル 2 の風速を再現期間 500 年の風速とする。

建設地：東京(北緯 35.6 度)

基本風速 U_0 ⁽⁷⁾ : 38m/s

再現期間 500 年の風速 U_{500} ⁽⁷⁾ : 42m/s

地表面粗度区分⁽⁷⁾ : III の平坦地

地上からの高さ : 100m

部材・継手 : 076_CT4_015(表 2-1 参照)

照査期間 N : 100 年

減衰定数 : 0.5%

7.2 固有値の評価

部材・継手諸元並びに簡易法による固有値算定結果を表 7-1 に示す。なお、表中の σ_{HS} および σ_{HW} は、各方向の変位片振幅が 1m の場合のホットスポット応力であり、この項目については FEM による値である。

表 7-1 部材・継手諸元

部材	鋼材	E	2.050E+08 kN/m ²
		ρ	7.850 t/m ³
長さ	l	1.5 m	
	D	0.0763 m	
鋼管	t	0.0032 m	
	A_p	7.349E-04 m ²	
	I_p	4.918E-07 m ⁴	
	H	0.0750 m	
CT	B	0.1500 m	
	t_w	0.0070 m	
	t_f	0.0100 m	
	h_e	0.0325 m	
	I_{gc}	1.217E-07 m ⁴	
	n	4 本	
構成	α_e	0.500	
	p	0.0600 m	
	e_1	0.0400 m	
	e_2	0.0200 m	
	l_g	0.0900 m	
	l_m	0.6600 m	
	l_b	0.2850 m	
	l_w	0.1000 m	
	強軸	k_f	1.0000
		c_k	4.7300
ω_S		1314.55 rad./s	
f_S		209.22 Hz	
σ_{HS}		4.440E+08 kN/m ²	
固定度及び固有値	$u_p/(P/E)$	1.163E+05 /m	
	$u_g/(P/E)$	8.544E+03 /m	
	$\theta_g/(P/E)$	1.788E+05 /m ²	
	$u_q/(P/E)$	6.790E+04 /m	
	u_q/u_p	0.5841	
	k_f	0.5517	
	c_k	4.1902	
	ω_w	1031.64 rad./s	
	f_w	164.19 Hz	
	σ_{HW}	1.140E+08 kN/m ²	

7.3 風速の累積作用時間の算定

式(4.4)に示すように、照査期間 N 年における 1 番目に大きな最大風速の経験的再現期間は $2N$ 年に相当し、本例題の場合には 200 年ということになる。いわゆるレベル 2 の風速が再現期間 500 年の風速に概ね相当する「極めて稀に発生する暴風」や「通信鉄塔設計要領・同解説⁽⁴⁵⁾」の再現期間 300 年の風速である場合、これらの風速は含まれないことになり、これらの風速に対する安全性の検証と疲労損傷に対する安全性の検証に不整合が生じることになる。

しかしながら、設計の観点からみるとこのような場合であっても、照査期間に発生する全暴風に加えて、少なくとも 1 つのレベル 2 の暴風による累積疲労損傷度に対する安全性が担保されなければならない。

そこで、ここで評価する累積作用時間は、照査期間 N 年に発生する上位 N 個の暴風に加えて 1 つのレベル 2 の暴風を加えた累積作用時間とする。

(1) 暴風の最大風速の算定と時間変化

照査期間年中の地上高さ Z における i 番目に大きな暴風の最大風速 U_{Zi} は、式(4.4)および荷重指針⁽⁷⁾による

式(4.1)~(4.3)および式(5.5)~(5.7)により順次算定できる。例えば、1 番目に大きな最大風速は以下のように算定できる。

$$r_i = N / (i - 0.5) = 100 / (1 - 0.5) = 200 \text{ 年}$$

$$\lambda_U = 42 / 38 = 1.105$$

$$k_{rw} = 0.63(\lambda_U - 1) \ln r_i - 2.9\lambda_U + 3.9 = 1.046$$

$$E_z = 1.7 \times (Z / Z_G)^\alpha = 1.7 \times (100 / 450)^{0.2} = 1.258$$

$$U_{ri} = U_0 k_{rw} = 38 \times 1.046 = 39.8 \text{ m/s}$$

$$U_{Zi} = U_{ri} E_z = 50.0 \text{ m/s}$$

続いて、暴風の時間変化を表わす式として式(4.5)を用いる。建設地の緯度 $\theta_N (=35.6^\circ)$ より暴風の最大風速に対する風速比は以下のように表わされる。全暴風の最大風速および時間変化の算定結果を表 7-2 に示す。

$$C_1 = \min(-0.532 + 0.0192\theta_N, 0.217) = 0.152$$

$$C_2 = \min(-0.444 + 0.0210\theta_N, 0.375) = 0.304$$

$$r_U(t) = (1 + 0.152t) / \exp(0.304t^{0.70})$$

$$U_Z(t) = U_{Zi} r_U(t)$$

表 7-2 暴風の最大風速と時間変化

i	r_i (year)	k_{rw}	U_{ri} (m/s)	U_{Zi} (m/s)	t (h)						
					0	0.167	0.333	0.500	0.667	...	23.833
					U_Z (m/s)						
U_{500}	500.0	1.105	42.0	52.9	52.9	49.7	48.2	47.2	46.3	...	14.9
1	200.0	1.046	39.8	50.0	50.0	47.0	45.7	44.6	43.8	...	14.1
2	66.7	0.973	37.0	46.5	46.5	43.8	42.5	41.5	40.8	...	13.1
3	40.0	0.939	35.7	44.9	44.9	42.2	41.0	40.1	39.4	...	12.7
4	28.6	0.917	34.8	43.9	43.9	41.2	40.0	39.1	38.4	...	12.4
5	22.2	0.900	34.2	43.1	43.1	40.5	39.3	38.4	37.7	...	12.1
6	18.2	0.887	33.7	42.4	42.4	39.9	38.7	37.9	37.2	...	12.0
7	15.4	0.876	33.3	41.9	41.9	39.4	38.2	37.4	36.7	...	11.8
8	13.3	0.867	32.9	41.4	41.4	39.0	37.8	37.0	36.3	...	11.7
9	11.8	0.858	32.6	41.0	41.0	38.6	37.5	36.6	36.0	...	11.6
10	10.5	0.851	32.3	40.7	40.7	38.3	37.1	36.3	35.6	...	11.5
11	9.5	0.844	32.1	40.4	40.4	38.0	36.8	36.0	35.4	...	11.4
12	8.7	0.838	31.9	40.1	40.1	37.7	36.6	35.8	35.1	...	11.3
13	8.0	0.833	31.6	39.8	39.8	37.4	36.3	35.5	34.9	...	11.2
:	:	:	:	:	:	:	:	:	:	...	:
100	1.0	0.695	26.4	33.2	33.2	31.2	30.3	29.7	29.1	...	9.4

(2) 暴風の累積作用時間

風方向の疲労損傷評価では、風速のビンを 1m/s として暴風の累積作用時間を算定する。風速の中央値を U_{Zk} とすると、累積作用時間 $T_{Storm,k}$ は $U_{Zk} - 0.5$ m/s 以上かつ $U_{Zk} + 0.5$ m/s 未満の風速となる時間の合計となる。例えば表 7-2 のように暴風の時間変化が得られている場合に

は、 $U_{Zk} - 0.5$ m/s 以上の風速の個数から $U_{Zk} + 0.5$ m/s 以上の風速の個数を引いて 10 倍すれば、風速 U_{Zk} に対する累積作用時間が分単位の値として得られることになる。暴風の累積作用時間の算定結果を表 7-3 に示す。

風直交方向については、渦励振の発生する風速領域として表 7-4 のように算定できる。

表 7-3 暴風の累積作用時間(風方向用)

U_z (m/s)			累積作用時間 $T_{Storm,k}$ (min)								
			レベル2暴風			レベル2暴風以外の暴風			合計		
53	35	17	10	40	70	0	720	7,390	10	760	7,460
52	34	16	0	40	80	0	1,050	7,870	0	1,090	7,950
51	33	15	0	40	50	0	1,240	8,280	0	1,280	8,330
50	32	14	10	40	0	10	1,720	8,860	20	1,760	8,860
49	31	13	0	40	0	0	2,190	9,250	0	2,230	9,250
48	30	12	10	40	0	0	2,770	9,710	10	2,810	9,710
47	29	11	10	50	0	20	3,280	9,290	30	3,330	9,290
46	28	10	20	40	0	10	3,890	6,130	30	3,930	6,130
45	27	9	10	50	0	20	4,420	200	30	4,470	200
44	26	8	20	50	0	30	4,870	0	50	4,920	0
43	25	7	20	50	0	30	5,210	0	50	5,260	0
42	24	6	30	50	0	60	5,530	0	90	5,580	0
41	23	5	30	60	0	90	5,800	0	120	5,860	0
40	22	4	30	50	0	120	6,020	0	150	6,070	0
39	21	3	30	60	0	180	6,260	0	210	6,320	0
38	20	2	40	70	0	240	6,470	0	280	6,540	0
37	19	1	30	60	0	380	6,780	0	410	6,840	0
36	18	0	40	70	0	520	7,090	0	560	7,160	0
合計									T_{Storm}	145,440	

表 7-4 暴風の累積作用時間(風直交方向用)

	f_L (Hz)	U_{rmin} (m/s)	U_{rmax} (m/s)	$T_{Storm,r}$ (min)
強軸	209.22	66.5	95.8	0
弱軸	164.19	52.2	75.2	10

(3) 暴風以外の累積作用時間

東京管区気象台(地表面粗度区分 IV, 観測高さ $H_m = 35.1\text{m}$)における 2008 年 1 月~2012 年 12 月までの毎 10 分の観測データ⁽⁶⁾から以下の手順により暴風以外の風速の作用時間を算定する。なお、観測データには前述の暴風に相当する風速も含まれているが、その影響は小さいと考えられるため、観測データから暴風のデータを取り除く等の特別な処理は行わない。

まず、観測データをそのまま用いて Weibull 近似を行う。すなわち、下式を観測データに対して近似し、東京管区気象台における Weibull 係数 C_m および k_m を算定する。

$$F_m(U) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{U}{C_m}\right)^{k_m}\right\} \quad (7.1)$$

続いて、建設地および気象官署の地表面粗度区分を考慮して、Weibull 分布に基づいた建設地の検討高さ Z における非超過確率を下式で算定する。

$$F_{Daily}(U) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{U}{C}\right)^k\right\} \quad (7.2)$$

$$k = k_m \quad (7.3)$$

$$C = \left(\frac{Z_{GIV}}{H_m}\right)^{\alpha_{IV}} \left(\frac{H}{Z_{GIII}}\right)^{\alpha_{III}} C_m = 1.556C_m \quad (7.4)$$

以上によって求めた Weibull 係数は以下のような値である。

$$k = 1.94, \quad C = 3.73 \quad (7.5)$$

照査期間 N (=100 年)、暴風の累積作用時間において算定した風方向用の累積作用時間の合計 T_{Storm} (=145,440min)を考慮して、各風速に対する暴風以外の累積作用時間を風方向に対して以下のように算定する。

$$T_{Daily,k} = T_{Daily} \times \{F_{Daily}(U_k + 0.5) - F_{Daily}(U_k - 0.5)\} \quad (7.6)$$

$$T_{Daily} = 60 \times 24 \times 365.2422 \times N - T_{Storm} \quad (7.7)$$

また、風直交方向に対しては、以下のように算定する。

$$T_{Daily,r} = T_{Daily} \times \{F_{Daily}(U_{rmax}) - F_{Daily}(U_{rmin})\} \quad (7.8)$$

暴風以外による累積作用時間の算定結果を表 7-5 および表 7-6 に示す。

表 7-5 暴風以外の累積作用時間(風方向用)

U_{zk} (m/s)	暴風以外の 風の頻度	暴風以外による 累積作用時間 $T_{Daily,k}$ (min)	U_{zk} (m/s)	暴風以外の 風の頻度	暴風以外による 累積作用時間 $T_{Daily,k}$ (min)	U_{zk} (m/s)	暴風以外の 風の頻度	暴風以外による 累積作用時間 $T_{Daily,k}$ (min)
53	6.816E-32	0	35	1.361E-14	0	17	3.034E-04	15,907
52	9.379E-31	0	34	7.842E-14	0	16	6.970E-04	36,543
51	1.231E-29	0	33	4.301E-13	0	15	1.516E-03	79,503
50	1.539E-28	0	32	2.245E-12	0	14	3.122E-03	163,688
49	1.836E-27	0	31	1.115E-11	0	13	6.078E-03	318,676
48	2.087E-26	0	30	5.268E-11	0	12	1.118E-02	586,065
47	2.261E-25	0	29	2.368E-10	0	11	1.940E-02	1,016,895
46	2.334E-24	0	28	1.012E-09	0	10	3.170E-02	1,662,190
45	2.297E-23	0	27	4.117E-09	0	9	4.872E-02	2,554,556
44	2.155E-22	0	26	1.591E-08	1	8	7.023E-02	3,681,864
43	1.925E-21	0	25	5.848E-08	3	7	9.459E-02	4,959,268
42	1.639E-20	0	24	2.042E-07	11	6	1.185E-01	6,211,408
41	1.330E-19	0	23	6.776E-07	36	5	1.369E-01	7,179,325
40	1.027E-18	0	22	2.135E-06	112	4	1.442E-01	7,562,550
39	7.562E-18	0	21	6.391E-06	335	3	1.353E-01	7,094,490
38	5.301E-17	0	20	1.816E-05	952	2	1.074E-01	5,631,280
37	3.539E-16	0	19	4.894E-05	2,566	1	6.132E-02	3,214,802
36	2.249E-15	0	18	1.252E-04	6,561	0	8.560E-03	448,812
Σ							1.000E+00	52,428,399

表 7-6 暴風以外の累積作用時間(風直交方向用)

	f_L (Hz)	U_{rmin} (m/s)	U_{rmax} (m/s)	$T_{Daily,r}$ (min)
強軸	209.22	66.5	95.8	0
弱軸	164.19	52.2	75.2	0

7.4 風応答と疲労損傷評価

(1) 疲労損傷評価方法

疲労設計指針⁽¹²⁾における疲労曲線は、次式のような Miner 則に従ったものとなっており、種々の継手形式について示されている。しかしながら、本報のような曲げ応力に対する疲労損傷評価に適用できる疲労曲線は同指針にも掲載されていない。

$$D = \sum \frac{n_k}{N_f} \tag{7.9}$$

$$N_f = \begin{cases} 2 \times 10^6 \left(\frac{\Delta\sigma_f}{\Delta\sigma_k} \right)^{m_S} & \Delta\sigma_k > \Delta\sigma_e \\ \infty & \Delta\sigma_k \leq \Delta\sigma_e \end{cases} \tag{7.10}$$

ここに、 N_f は破断が生じる繰返し回数、 n_k は応力振幅 $\Delta\sigma_k$ の繰返し回数、 $\Delta\sigma_f$ は 2×10^6 回基本疲労強度、 $\Delta\sigma_e$ は打ち切り限界応力、 m_S は疲労延性指数である。

疲労設計便覧⁽¹⁷⁾によると、曲げ応力に対する打ち切り限界応力は直応力に対するそれより小さいとある。すなわち、継手が同じである場合に、直応力の疲労曲線をそのまま曲げ応力に適用すれば安全側の評価になると考えられる。

本報では、便宜上、継手のカテゴリーを疲労設計指針⁽¹²⁾における「c) 縦方向溶接継手 3. 隅肉溶接継手」として強度等級 $D (=100\text{N/mm}^2)$ とし、疲労延性指数 m_S は $m_S = 3$ とする。また、疲労損傷評価では安全側の評価として打ち切り限界応力 $\Delta\sigma_e$ を無視し、修正 Miner 則によって評価する。

(2) 風方向荷重による疲労損傷度

風方向の各風速における応答は、式(5.4)により q_Z を、式(5.15)、(5.16)、(5.20)、(5.19)および式(5.29)により F 、 R_D 、 v_D 、 g_D および G_D を、さらに、式(5.27)および式(5.32)により平均ホットスポット応力 $\bar{\sigma}_{HD}$ および最大変動ホットスポット応力 $\hat{\sigma}_{HD}$ が得られる。疲労検討用のホットスポット応力振幅 $\Delta\sigma_k$ は式(6.1)に示すようにこの応力 $\hat{\sigma}_{HD}$ の2倍の値である。また、この $\Delta\sigma_k$ の繰返し回数は式(6.2)で算定できる。各風速におけるこれらの諸数値、ホットスポット応力の最大値、繰返し回数、疲労損傷度を強軸について表7-7に、弱軸について表7-8に示す。

強軸方向および弱軸方向共に累積疲労損傷度 D 値は1を下回る値で、強軸方向の方が大きい。これは、端部の

固定度を考慮したことによって、強軸方向の固有振動数が弱軸方向のそれに対し1.27倍程度と差異が大きくないこと、単位変位振幅時の強軸方向のホットスポット応力が弱軸方向のそれに対し2.57倍と大きいことによる。

因みに、疲労設計指針⁽¹²⁾において強度等級がDの場合、打ち切り限界応力 $\Delta\sigma_e$ は変動振幅応力の場合で 39N/mm²

である。強軸および弱軸共に最大の変動応力振幅でこの値を下回っており、打ち切り限界応力を考慮して Miner 則で疲労損傷度を評価した場合に、両方向共に D 値は 0 と評価されることになる。

表 7-7 風方向の疲労損傷評価結果 (その1 強軸の場合)

U_{zk} (m/s)	T_k (s)	q_{zk} (kN/m ²)	F	R_D	v_D	g_D	G_D	$\bar{\sigma}_{HD,k}$ (kN/m ²)	$\hat{\sigma}_{HD,k}$ (N/mm ²)	$\Delta\sigma_k$ (N/mm ²)	N_f	n_k	D_k
53	6.0E+02	1.713	1.4E-03	0.225	89.59	4.791	2.544	9220	14.24	28.48	8.7E+07	1.3E+05	1.4E-03
52	0.0E+00	1.649	1.4E-03	0.222	89.13	4.790	2.542	8875	13.69	27.37	9.7E+07	0.0E+00	0.0E+00
51	0.0E+00	1.587	1.4E-03	0.219	88.66	4.789	2.540	8537	13.15	26.30	1.1E+08	0.0E+00	0.0E+00
50	1.2E+03	1.525	1.4E-03	0.216	88.18	4.788	2.538	8206	12.62	25.24	1.2E+08	2.5E+05	2.0E-03
49	0.0E+00	1.465	1.4E-03	0.213	87.69	4.787	2.536	7881	12.10	24.20	1.4E+08	0.0E+00	0.0E+00
48	6.0E+02	1.405	1.3E-03	0.210	87.19	4.785	2.533	7562	11.60	23.19	1.6E+08	1.3E+05	7.8E-04
47	1.8E+03	1.347	1.3E-03	0.207	86.69	4.784	2.531	7250	11.10	22.20	1.8E+08	3.8E+05	2.1E-03
46	1.8E+03	1.291	1.3E-03	0.204	86.17	4.783	2.529	6945	10.62	21.24	2.1E+08	3.8E+05	1.8E-03
45	1.8E+03	1.235	1.3E-03	0.201	85.65	4.782	2.527	6647	10.15	20.29	2.4E+08	3.8E+05	1.6E-03
44	3.0E+03	1.181	1.3E-03	0.198	85.12	4.780	2.524	6354	9.69	19.37	2.8E+08	6.3E+05	2.3E-03
43	3.0E+03	1.128	1.2E-03	0.195	84.57	4.779	2.522	6069	9.24	18.47	3.2E+08	6.3E+05	2.0E-03
42	5.4E+03	1.076	1.2E-03	0.192	84.02	4.778	2.520	5790	8.80	17.60	3.7E+08	1.1E+06	3.1E-03
41	7.2E+03	1.025	1.2E-03	0.189	83.46	4.776	2.517	5517	8.37	16.74	4.3E+08	1.5E+06	3.5E-03
40	9.0E+03	0.976	1.2E-03	0.186	82.88	4.775	2.515	5252	7.95	15.91	5.0E+08	1.9E+06	3.8E-03
39	1.3E+04	0.928	1.2E-03	0.183	82.29	4.773	2.512	4992	7.55	15.10	5.8E+08	2.6E+06	4.5E-03
38	1.7E+04	0.881	1.1E-03	0.180	81.69	4.772	2.510	4740	7.16	14.31	6.8E+08	3.5E+06	5.2E-03
37	2.5E+04	0.835	1.1E-03	0.177	81.08	4.770	2.507	4493	6.77	13.55	8.0E+08	5.1E+06	6.4E-03
36	3.4E+04	0.791	1.1E-03	0.174	80.45	4.768	2.505	4254	6.40	12.80	9.5E+08	7.0E+06	7.4E-03
35	4.6E+04	0.747	1.1E-03	0.170	79.81	4.767	2.502	4021	6.04	12.08	1.1E+09	9.5E+06	8.4E-03
34	6.5E+04	0.705	1.1E-03	0.167	79.15	4.765	2.499	3794	5.69	11.38	1.4E+09	1.5E+07	1.0E-02
33	7.7E+04	0.664	1.0E-03	0.164	78.48	4.763	2.497	3574	5.35	10.70	1.6E+09	1.6E+07	9.8E-03
32	1.1E+05	0.625	1.0E-03	0.160	77.79	4.761	2.494	3361	5.02	10.04	2.0E+09	2.2E+07	1.1E-02
31	1.3E+05	0.586	1.0E-03	0.157	77.08	4.760	2.491	3154	4.70	9.41	2.4E+09	2.8E+07	1.2E-02
30	1.7E+05	0.549	9.8E-04	0.154	76.35	4.758	2.489	2954	4.40	8.79	2.9E+09	3.5E+07	1.2E-02
29	2.0E+05	0.513	9.6E-04	0.150	75.61	4.755	2.486	2760	4.10	8.20	3.6E+09	4.2E+07	1.2E-02
28	2.4E+05	0.478	9.3E-04	0.147	74.84	4.753	2.483	2573	3.82	7.63	4.5E+09	4.9E+07	1.1E-02
27	2.7E+05	0.445	9.1E-04	0.143	74.05	4.751	2.480	2393	3.54	7.08	5.6E+09	5.6E+07	1.0E-02
26	3.0E+05	0.412	8.9E-04	0.140	73.24	4.749	2.477	2219	3.28	6.55	7.1E+09	6.2E+07	8.7E-03
25	3.2E+05	0.381	8.7E-04	0.136	72.41	4.746	2.474	2051	3.02	6.05	9.0E+09	6.6E+07	7.3E-03
24	3.4E+05	0.351	8.4E-04	0.132	71.54	4.744	2.471	1891	2.78	5.56	1.2E+10	7.0E+07	6.0E-03
23	3.5E+05	0.323	8.2E-04	0.129	70.65	4.741	2.467	1736	2.55	5.10	1.5E+10	7.4E+07	4.9E-03
22	3.7E+05	0.295	8.0E-04	0.125	69.73	4.738	2.464	1589	2.33	4.65	2.0E+10	7.8E+07	3.9E-03
21	4.0E+05	0.269	7.7E-04	0.121	68.77	4.736	2.461	1447	2.11	4.23	2.6E+10	8.4E+07	3.2E-03
20	4.5E+05	0.244	7.5E-04	0.117	67.78	4.732	2.457	1313	1.91	3.83	3.6E+10	9.4E+07	2.6E-03
19	5.6E+05	0.220	7.2E-04	0.113	66.75	4.729	2.454	1185	1.72	3.44	4.9E+10	1.2E+08	2.4E-03
18	8.2E+05	0.198	7.0E-04	0.109	65.67	4.726	2.450	1063	1.54	3.08	6.8E+10	1.7E+08	2.5E-03
17	1.4E+06	0.176	6.7E-04	0.105	64.55	4.722	2.446	949	1.37	2.74	9.7E+10	2.9E+08	3.0E-03
16	2.7E+06	0.156	6.4E-04	0.101	63.38	4.718	2.442	840	1.21	2.42	1.4E+11	5.6E+08	4.0E-03
15	5.3E+06	0.137	6.2E-04	0.097	62.15	4.714	2.438	739	1.06	2.12	2.1E+11	1.1E+09	5.3E-03
14	1.0E+07	0.120	5.9E-04	0.092	60.86	4.710	2.434	643	0.92	1.84	3.2E+11	2.2E+09	6.8E-03
13	2.0E+07	0.103	5.6E-04	0.088	59.50	4.705	2.430	555	0.79	1.59	5.0E+11	4.1E+09	8.2E-03
12	3.6E+07	0.088	5.3E-04	0.083	58.05	4.700	2.425	473	0.67	1.35	8.2E+11	7.5E+09	9.1E-03
11	6.2E+07	0.074	5.0E-04	0.079	56.52	4.694	2.420	397	0.56	1.13	1.4E+12	1.3E+10	9.2E-03
10	1.0E+08	0.061	4.7E-04	0.074	54.87	4.688	2.415	328	0.46	0.93	2.5E+12	2.1E+10	8.4E-03
9	1.5E+08	0.049	4.4E-04	0.069	53.10	4.681	2.410	266	0.37	0.75	4.7E+12	3.2E+10	6.8E-03
8	2.2E+08	0.039	4.1E-04	0.064	51.18	4.673	2.404	210	0.29	0.59	9.7E+12	4.6E+10	4.7E-03
7	3.0E+08	0.030	3.7E-04	0.058	49.08	4.664	2.398	161	0.22	0.45	2.2E+13	6.2E+10	2.8E-03
6	3.7E+08	0.022	3.3E-04	0.053	46.75	4.653	2.391	118	0.16	0.33	5.6E+13	7.8E+10	1.4E-03
5	4.3E+08	0.015	3.0E-04	0.047	44.12	4.641	2.383	82	0.11	0.23	1.7E+14	9.0E+10	5.3E-04
4	4.5E+08	0.010	2.6E-04	0.040	41.08	4.626	2.374	53	0.07	0.14	6.7E+14	9.5E+10	1.4E-04
3	4.3E+08	0.005	2.1E-04	0.033	37.45	4.605	2.364	30	0.04	0.08	3.8E+15	8.9E+10	2.3E-05
2	3.4E+08	0.002	1.6E-04	0.025	32.84	4.577	2.350	13	0.02	0.04	4.5E+16	7.1E+10	1.6E-06
1	1.9E+08	0.001	1.0E-04	0.016	26.19	4.527	2.329	3	0.00	0.01	3.0E+18	4.0E+10	1.3E-08
												ΣD_k	2.55E-01

表 7-8 風方向の疲労損傷評価結果 (その2 弱軸の場合)

U_{zk} (m/s)	T_k (s)	q_{zk} (kN/m ²)	F	R_D	v_D	g_D	G_D	$\bar{\sigma}_{HD,k}$ (kN/m ²)	$\hat{\sigma}_{HD,k}$ (N/mm ²)	$\Delta\sigma_k$ (N/mm ²)	N_f	n_k	D_k
53	6.0E+02	1.713	1.7E-03	0.264	75.03	4.754	2.557	3102	4.83	9.66	2.2E+09	9.9E+04	4.4E-05
52	0.0E+00	1.649	1.7E-03	0.261	74.65	4.753	2.554	2986	4.64	9.28	2.5E+09	0.0E+00	0.0E+00
51	0.0E+00	1.587	1.6E-03	0.257	74.27	4.752	2.552	2872	4.46	8.92	2.8E+09	0.0E+00	0.0E+00
50	1.2E+03	1.525	1.6E-03	0.254	73.88	4.751	2.550	2761	4.28	8.56	3.2E+09	2.0E+05	6.2E-05
49	0.0E+00	1.465	1.6E-03	0.250	73.48	4.749	2.547	2651	4.10	8.20	3.6E+09	0.0E+00	0.0E+00
48	6.0E+02	1.405	1.6E-03	0.247	73.08	4.748	2.545	2544	3.93	7.86	4.1E+09	9.9E+04	2.4E-05
47	1.8E+03	1.347	1.6E-03	0.244	72.67	4.747	2.542	2439	3.76	7.52	4.7E+09	3.0E+05	6.3E-05
46	1.8E+03	1.291	1.5E-03	0.240	72.25	4.746	2.540	2337	3.60	7.19	5.4E+09	3.0E+05	5.5E-05
45	1.8E+03	1.235	1.5E-03	0.237	71.83	4.745	2.537	2236	3.44	6.87	6.2E+09	3.0E+05	4.8E-05
44	3.0E+03	1.181	1.5E-03	0.233	71.39	4.743	2.534	2138	3.28	6.56	7.1E+09	4.9E+05	7.0E-05
43	3.0E+03	1.128	1.5E-03	0.230	70.95	4.742	2.532	2042	3.13	6.25	8.2E+09	4.9E+05	6.0E-05
42	5.4E+03	1.076	1.4E-03	0.226	70.50	4.741	2.529	1948	2.98	5.96	9.5E+09	8.9E+05	9.4E-05
41	7.2E+03	1.025	1.4E-03	0.222	70.03	4.739	2.526	1856	2.83	5.67	1.1E+10	1.2E+06	1.1E-04
40	9.0E+03	0.976	1.4E-03	0.219	69.56	4.738	2.524	1767	2.69	5.38	1.3E+10	1.5E+06	1.2E-04
39	1.3E+04	0.928	1.4E-03	0.215	69.08	4.736	2.521	1680	2.55	5.11	1.5E+10	2.1E+06	1.4E-04
38	1.7E+04	0.881	1.3E-03	0.211	68.59	4.735	2.518	1595	2.42	4.84	1.8E+10	2.8E+06	1.6E-04
37	2.5E+04	0.835	1.3E-03	0.208	68.09	4.733	2.515	1512	2.29	4.58	2.1E+10	4.0E+06	1.9E-04
36	3.4E+04	0.791	1.3E-03	0.204	67.58	4.732	2.512	1431	2.16	4.33	2.5E+10	5.5E+06	2.2E-04
35	4.6E+04	0.747	1.3E-03	0.200	67.05	4.730	2.509	1353	2.04	4.08	2.9E+10	7.5E+06	2.5E-04
34	6.5E+04	0.705	1.2E-03	0.196	66.51	4.728	2.507	1276	1.92	3.85	3.5E+10	1.1E+07	3.1E-04
33	7.7E+04	0.664	1.2E-03	0.192	65.96	4.727	2.504	1203	1.81	3.62	4.2E+10	1.3E+07	3.0E-04
32	1.1E+05	0.625	1.2E-03	0.189	65.39	4.725	2.500	1131	1.70	3.39	5.1E+10	1.7E+07	3.4E-04
31	1.3E+05	0.586	1.2E-03	0.185	64.81	4.723	2.497	1061	1.59	3.18	6.2E+10	2.2E+07	3.5E-04
30	1.7E+05	0.549	1.1E-03	0.181	64.22	4.721	2.494	994	1.48	2.97	7.6E+10	2.8E+07	3.6E-04
29	2.0E+05	0.513	1.1E-03	0.177	63.60	4.719	2.491	929	1.38	2.77	9.4E+10	3.3E+07	3.5E-04
28	2.4E+05	0.478	1.1E-03	0.172	62.97	4.717	2.488	866	1.29	2.58	1.2E+11	3.9E+07	3.3E-04
27	2.7E+05	0.445	1.1E-03	0.168	62.33	4.715	2.484	805	1.19	2.39	1.5E+11	4.4E+07	3.0E-04
26	3.0E+05	0.412	1.0E-03	0.164	61.66	4.712	2.481	746	1.11	2.21	1.9E+11	4.8E+07	2.6E-04
25	3.2E+05	0.381	1.0E-03	0.160	60.97	4.710	2.478	690	1.02	2.04	2.4E+11	5.2E+07	2.2E-04
24	3.4E+05	0.351	9.9E-04	0.156	60.25	4.708	2.474	636	0.94	1.88	3.0E+11	5.5E+07	1.8E-04
23	3.5E+05	0.323	9.6E-04	0.151	59.52	4.705	2.471	584	0.86	1.72	3.9E+11	5.8E+07	1.5E-04
22	3.7E+05	0.295	9.3E-04	0.147	58.76	4.702	2.467	534	0.78	1.57	5.2E+11	6.1E+07	1.2E-04
21	4.0E+05	0.269	9.1E-04	0.142	57.96	4.699	2.463	487	0.71	1.42	6.9E+11	6.6E+07	9.5E-05
20	4.5E+05	0.244	8.8E-04	0.138	57.14	4.696	2.459	442	0.64	1.29	9.3E+11	7.4E+07	7.9E-05
19	5.6E+05	0.220	8.5E-04	0.133	56.29	4.693	2.455	399	0.58	1.16	1.3E+12	9.3E+07	7.2E-05
18	8.2E+05	0.198	8.2E-04	0.128	55.40	4.690	2.451	358	0.52	1.04	1.8E+12	1.4E+08	7.6E-05
17	1.4E+06	0.176	7.9E-04	0.124	54.47	4.686	2.447	319	0.46	0.92	2.5E+12	2.3E+08	9.1E-05
16	2.7E+06	0.156	7.6E-04	0.119	53.50	4.682	2.443	283	0.41	0.82	3.7E+12	4.4E+08	1.2E-04
15	5.3E+06	0.137	7.2E-04	0.114	52.48	4.678	2.438	248	0.36	0.71	5.5E+12	8.7E+08	1.6E-04
14	1.0E+07	0.120	6.9E-04	0.109	51.40	4.674	2.433	216	0.31	0.62	8.4E+12	1.7E+09	2.0E-04
13	2.0E+07	0.103	6.6E-04	0.103	50.27	4.669	2.429	187	0.27	0.53	1.3E+13	3.2E+09	2.4E-04
12	3.6E+07	0.088	6.2E-04	0.098	49.06	4.664	2.424	159	0.23	0.45	2.2E+13	5.9E+09	2.7E-04
11	6.2E+07	0.074	5.9E-04	0.093	47.78	4.658	2.418	134	0.19	0.38	3.7E+13	1.0E+10	2.8E-04
10	1.0E+08	0.061	5.5E-04	0.087	46.41	4.652	2.413	110	0.16	0.31	6.6E+13	1.6E+10	2.5E-04
9	1.5E+08	0.049	5.2E-04	0.081	44.93	4.645	2.407	89	0.13	0.25	1.3E+14	2.5E+10	2.0E-04
8	2.2E+08	0.039	4.8E-04	0.075	43.32	4.637	2.400	71	0.10	0.20	2.6E+14	3.6E+10	1.4E-04
7	3.0E+08	0.030	4.4E-04	0.068	41.56	4.628	2.393	54	0.08	0.15	5.8E+14	4.9E+10	8.4E-05
6	3.7E+08	0.022	3.9E-04	0.062	39.60	4.618	2.386	40	0.06	0.11	1.5E+15	6.1E+10	4.1E-05
5	4.3E+08	0.015	3.5E-04	0.055	37.39	4.605	2.378	28	0.04	0.08	4.5E+15	7.1E+10	1.6E-05
4	4.5E+08	0.010	3.0E-04	0.047	34.83	4.590	2.368	18	0.02	0.05	1.8E+16	7.5E+10	4.2E-06
3	4.3E+08	0.005	2.5E-04	0.039	31.77	4.570	2.357	10	0.01	0.03	1.0E+17	7.0E+10	6.9E-07
2	3.4E+08	0.002	1.9E-04	0.030	27.88	4.541	2.342	4	0.01	0.01	1.2E+18	5.5E+10	4.6E-08
1	1.9E+08	0.001	1.2E-04	0.019	22.25	4.491	2.320	1	0.00	0.00	8.1E+19	3.2E+10	3.9E-10
ΣD _k													7.70E-03

(3) 風直交方向荷重による疲労損傷度

風直交方向の応答は、式(5.35)～式(5.37)により部材中央の変位を、式(5.39)により最大変動ホットスポット応力 $\hat{\sigma}_{HL}$ が得られる。疲労検討用のホットスポット応力振幅 $\Delta\sigma_r$ は、風方向と同様に応力 $\hat{\sigma}_{HL}$ の2倍の値である。また、この $\Delta\sigma_r$ の繰返し回数 N_f は式(6.7)で算定できる。風直交方向の評価結果を表7-9に示す。

同表に示すように、強軸方向については発振風速が再現期間500年の風速を上回っているため、疲労に対しては安全であるとの結果になっている。一方、弱軸については、僅か10分間の累積作用時間であるが、変位振幅およびホットスポット応力が大きいため、D値は2.3と1を超えている。

以上を踏まえると、風方向の疲労損傷に対して十分に安全であっても、一度渦励振が発生すると致命的な疲労損傷になる可能性があると言える。

表 7-9 風直交方向の応答と疲労損傷度

		強軸	弱軸
空気	ρ_a (kg/m ³)	1.22	
	ρ (t/m ³)	7.850	
部材	D (m)	0.0763	
	t (m)	0.0032	
	l (m)	1.5	
	A_p (m ²)	7.349E-04	
	M (t)	8.653E-03	
	k_f	1.0000	0.5517
振動特性	f_L (Hz)	209.22	164.19
	σ_H (kN/m ²)	4.440E+08	1.140E+08
	ζ	0.005	
疲労特性	等級	D	
	疲労限	無	
	$\Delta\sigma_f$ (N/mm ²)	100	
	$\Delta\sigma_e$ (N/mm ²)	0	
	m_s	3	
渦励振の応答評価	l/D	19.7	
	$U_{z,r=\max}$ ※ (m/s)	52.9	
	$U_{r,\min}$ (m/s)	66.5	52.2
	$U_{r,\max}$ (m/s)	95.8	75.2
	T_r (min)	0.0	10.0
	照査の要否	否	要
	δ	51.03	
	U_r^*	5.06	
	Y_L (m)	0.00171	
	$\hat{\sigma}_{HL}$ (kN/mm ²)	1.954E+05	
疲労損傷評価	n_r	98514.2	
	$\Delta\sigma_r$ (N/mm ²)	390.7	
	N_f	43589.1	
	D 値	2.3	

※印:最大の照査風速

8. おわりに

ここでの検討と提案を事例に適用することで解ったことをまとめると次のようになる。

まず、継手の影響を考慮した鋼管の振動性状の簡易な評価法では、

- ① 端部ボルトの本数が少ない程固定度は小さくなり、ウェブの端部回転拘束力が小さくなる。本報では、このウェブの拘束効果を端部ボルトの本数と関連付けてウェブ有効率を定義した。
- ② 部材中央および1/4の位置での変位振幅を参照し、固定度を算定する方法を提案した。さらに、固定度を基に固有振動数を算定する方法を示し、その有効性を示した。

- ③ 得られた固定度を考慮して、固有振動モードを算定する方法を示し、その有効性を示した。
- ④ 曲げモーメントの算定式、静的分布荷重の算定式、一般化質量の算定式を示した。

FEMによるホットスポット応力算定では、

- ⑤ ホットスポット応力の応力集中係数は10を超えるような値になる場合もある。

評価事例では、

- ⑥ 風方向に対するD値が1を下回る小さな値であっても、風直交方向、いわゆる渦励振が発生する場合にはD値が1を超えるような値となる場合がある。

また、以下のような項目が今後の課題である。

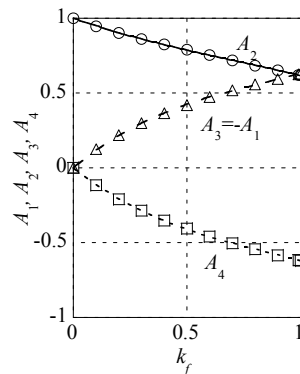
- ① CT以外の継手の場合の簡易な振動性状評価方法の確立。
- ② ホットスポット応力の簡易な評価方法の確立。
- ③ 曲げ応力に対応した疲労実験と疲労曲線
- ④ ボルト周辺の応力集中の評価

最後に、本報では個材の風による疲労損傷を簡易に評価する方法を示したが、本報での提案(1章の項目①～③、⑤)を転用し、荷重については荷重指針⁷⁾を用いれば、風による鉄塔全体の応答による疲労損傷も評価できる。

補足

(1) 積分定数積分定数 $A_1 \sim A_4$ の近似精度

下図に、積分定数 $A_1 \sim A_4$ の理論値(図中○△□)および近似式(2.9)～(2.12)を比較して示す。同図②示すように提案式は良く近似している。



(2) 一般化質量 \tilde{M} および ϕ の近似式

前述したように、部材中央の変位片振幅が1で、端部固定度が k_f の場合の変位モード $\mu(x)$ を、以下のように両端ピンの変位モード $\mu_{pin}(x)$ と両端固定の変位モード $\mu_{fix}(x)$ の一次結合によって表わされることを示した。

$$\mu(x) = (1 - k_f)\mu_{pin}(x) + k_f\mu_{fix}(x) \quad (2.13) \text{再掲}$$

$$\mu_{pin}(x) = \sin(\pi x/l) \quad (2.14) \text{再掲}$$

$$\mu_{fix}(x) = B_1(\cos \gamma_f x - \cosh \gamma_f x) + B_2(\sin \gamma_f x - \sinh \gamma_f x) \quad (2.15) \text{再掲}$$

$$B_1 \approx -0.629665 \quad (2.16) \text{再掲}$$

$$B_2 \approx 0.618647 \quad (2.17) \text{再掲}$$

$$\gamma_f l \approx 4.73004 \quad (2.18) \text{再掲}$$

この近似式を用い、一般化質量 \tilde{M} およびモードの積分値 Φ はそれぞれ以下のように表わすことができ、それぞれ整理すると式(5.24)、式(2.25)に一致する。

$$\begin{aligned} \tilde{M} = & \rho A l \\ & \times \left[(1 - k_f)^2 \int_0^1 \mu_{pin}^2(x') dx' \right. \\ & + k_f^2 \int_0^1 \mu_{fix}^2(x') dx' \\ & \left. + 2(1 - k_f)k_f \int_0^1 \mu_{pin}\mu_{fix}(x') dx' \right] \quad (A.1) \end{aligned}$$

$$\Phi = (1 - k_f) \int_0^1 \mu_{pin}(x') dx' + k_f \int_0^1 \mu_{fix}(x') dx' \quad (A.2)$$

$$x' = x/l \quad (5.3) \text{再掲}$$

$$\int_0^1 \mu_{pin}^2(x') dx' = 0.5 \quad (A.3)$$

$$\int_0^1 \mu_{fix}^2(x') dx' = 0.396478 \quad (A.4)$$

$$\int_0^1 \mu_{pin}\mu_{fix}(x') dx' = 0.878228 \quad (A.5)$$

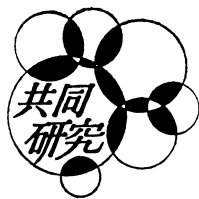
$$\int_0^1 \mu_{pin}(x') dx' = 0.636619 \quad (A.6)$$

$$\int_0^1 \mu_{fix}(x') dx' = 0.523164 \quad (A.7)$$

参考文献

- (1) 島岡俊輔, 大熊武司, 鶴見俊雄, 安井八紀: 継手を考慮した鋼管部材の簡易な振動性評価に関する研究, その1. 有限要素法による固有値解析, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 構造I, No.20110, 2013.8,

- (2) 安井八紀, 大熊武司, 鶴見俊雄, 島岡俊輔: 継手を考慮した鋼管部材の簡易な振動性評価に関する研究, その2. 固有振動数および振動モードの簡易評価法, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 構造I, No.20111, 2013.8,
- (3) 大熊武司, 中込忠男, 丸川比佐夫: 強風による鋼構造骨組の累積疲労損傷 その1, その2, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.75-78, 1988
- (4) 成原弘之, 泉満, 浅見豊: 風荷重に対する高層鋼構造骨組の疲労設計, 日本建築学会構造系論文集, 第465号, pp.129-137, 1994.11
- (5) 安井八紀, 大熊武司, 廣川雅一, 吉江慶祐, 丸川比佐夫: 高層建築物の疲労損傷評価に与える強風特性のモデル化の影響に関する研究, その1 強風特性のモデル化, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp.185-186, 2001.9
- (6) 日本建築学会: 風と地震による繰返し荷重効果と疲労損傷, シンポジウム資料, 2003
- (7) 日本建築学会: 建築物荷重指針・同解説(2004)
- (8) 大熊武司, 安井八紀, 吉江慶祐: 疲労損傷評価のための暴風の累積作用時間の簡易評価方法, 神奈川大学工学研究所 所報, 第35号, pp.30-36, 2012
- (9) 田村幸雄: 円筒の渦励振に関する研究, その2 渦励振現象のモデル化, 日本建築学会論文報告集, 280, pp.67-77, 1979
- (10) 田村幸雄, 大野昌彦: 円筒の渦励振に関する研究, その3 連続体の渦励振モデル, 日本建築学会論文報告集, 337, pp.65-72, 1984
- (11) 大熊武司, 神田順, 田村幸雄: 建築物の耐風設計, 鹿島出版会, 2004
- (12) 日本鋼構造協会: 鋼構造物の疲労設計指針・同解説, 2012
- (13) 田矢虎男: 振動・衝撃の基礎理論とラプラス変換<上>, 学会出版センター, 1984
- (14) 松井正宏, 大熊武司, 田村幸雄, 飯場正紀, 竹中康雄, 吉江慶祐: 耐風設計で累積的荷重効果を評価するための強風イベントの等価継続時間, 日本建築学会大会学術講演梗概集 B, pp.85-86, 2011.8
- (15) 建設電気技術協会: 通信鉄塔設計要領・同解説, 2003
- (16) 気象庁 HP
- (17) 日本材料学会: 疲労設計便覧, 1995



長方形形状の超伝導ニオブトンネル接合の 超伝導電流と有限電圧電流ステップの2次元磁界特性

中山 明芳* 阿部 晋** 穴田 哲夫***

Two-dimensional Magnetic Field Characteristics

of Superconducting Current and Current Steps at Finite voltage of Niobium junctions

Akiyoshi NAKAYAMA* Susumu ABE** Tetsuo ANADA***

1. 緒言

超伝導は1911年カマリン オネスにより、約4.2K以下で水銀の抵抗値が測定できないほど小さくなるというかたちではじめて発見されている。この超伝導の特徴的な性質としては

- (i) 超伝導体内の磁束密度が零(反磁場の効果で磁束線が超伝導体の外へ押し出される)
- (ii) 直流抵抗の消滅
- (iii) 超伝導体でつながれた接合間の干渉効果(超伝導量子干渉計(Superconducting Quantum Interference Devices)というかたちで利用)
- (iv) オーダパラメータにより表される超伝導状態
- (v) 超伝導サンドイッチ構造での超伝導電子(クーパ対)のトンネル効果

がある。特に性質(v)について、イギリスのケンブリッジ大学のジョセフソン氏は2枚の超伝導体で薄い酸化膜を挟んだサンドイッチ構造で電流が流れても電位差が生じないことを1962年理論的に予想し、この現象は翌年実験的に観測されている。以来この構造はジョセフソン接合と呼ばれる。

ジョセフソン接合は基本的に二端子の素子である。超伝導デバイス及び超伝導集積回路は、超伝導体/バリア/超伝導体の構造を基本とする2端子のジョセフソン接合を中心的な構成素子として使い、回路的に工夫することでこれまで種々の超伝導回路が製作されてきている。

我々のグループでは、ニオブウム金属を使った超伝導薄膜堆積、バリア層用のアルミニウムの堆積とその自然酸化プロセスの最適化、及びフォトグラフィーと陽極酸化方法を使った接合部決定プロセスの改善により、超伝導二端子素子および超伝導干渉計構造を製作し、その基本特性を測定している。さらに外部から加える磁界を接合面内で2次元走査し、外部磁界に対する超伝導接合の電流電圧特性と超伝導電流の特性を測定する新しい測定手法を開発してきている。

2. 実験

2.1 素子製作用スパッタリング装置

磁界センサー等を応用とめざす超伝導接合の製作のためには、マグネトロンスパッタリング装置を使う。試料交換はロードロック室のみの真空を破ることにより短時間でおこなうことができる。主排気はターボ分子ポンプとドライポンプである。

2.2 磁界特性測定装置

円形コイル[ヘルムホルツコイル]を3対使い、x, y, z方向の外部磁界を生成する。パーソナルコンピュータ

*教授 電気電子情報工学科

Professor, Electronics and Informatics Frontiers

**准教授 電気電子情報工学科

Associate Professor, Electronics and Informatics Frontiers

***教授 電気電子情報工学科

Professor, Electronics and Informatics Frontiers

により GPIB 制御された直流電源によりコイルに電流を流すと、その電流に比例して磁界が生じる。プログラムファイルであらかじめ設定したアルゴリズムにより、外部磁界を正確に生成し、デジタルオシロスコープで電流-電圧特性を計測することが可能となる。

3. 外部磁界による超伝導電流の変調

「非常に薄い絶縁膜を挟んで2つの超伝導体があるとき、2つの超伝導体の間に電流が流れていても、2つの超伝導体の間の電位差が0でありうるという現象」が、ジョセフソンにより理論的に予言され、翌年実験により確かめられ、ジョセフソン効果と呼ばれることになった。この現象は、言い換えると、一方の超伝導体から他方の超伝導体へ、電子のみならず、いわば、超伝導電子対(クーパー対)もトンネルするというわけである。

サンドイッチ形の超伝導接合を電流が流れても、二つの超伝導電極間に電位差は生じない。このとき、2つの超伝導体間に電位差なしで、いくらでも大きな電流を流せるわけではなくて、流しうるある上限の値がある。2つの超伝導体を下部の超伝導体電極及び上部の超伝導体電極と呼ぶことにすると、この下部超伝導体電極から上部電極に向かって、接合を電位差なしで流れる電流 i は、二つの超伝導体電極間の「ゲージ不変な位相差 γ 」の \sin に比例し、

$$i = \sin \gamma \quad (1)$$

の関係が成り立つ。基準となる下部の電極内の任意の点 a のオーダパラメータの位相を $\theta(a)$ 、この点 a から垂直に酸化膜バリアを横切って、もう一方の上部の電極内に入り点 b を考える。その点の位相を $\theta(b)$ としている。接合面を垂直に横切る経路に沿ったゲージによらない「ゲージ不変な位相差 γ 」は、

$$\gamma = \theta(b) - \theta(a) + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int A \cdot ds \quad (2)$$

である。ここでゲージ不変な位相差 γ の前半は、上部電極の点 b の位相 $\theta(b)$ と、基準となる下部電極の点 a のオーダパラメータの位相 $\theta(a)$ の差である。後半は点 a から垂直に酸化膜バリアを横切って、もう一方の電極の点 b までの経路に沿う電磁場のベクトルポテンシャル A の線積分の項が入っている。さらに、上部電極の点 c と下部電極の点 d を4点 $abcd$ が長方形 $abcd$ になるように考えてみる。このとき、経路 dc に沿うゲージ不変な位相差 γ の、経路 ab に沿うゲージ不変な位相差 γ に対する差分 $\Delta\gamma$ は、

長方形 $abcd$ に鎖交する磁束 $\Delta\Phi$ の $2\pi/\Phi_0$ 倍であることになる。数式で書くと

$$\Delta\gamma = \frac{2\pi}{\Phi_0} \Delta\Phi \quad (3)$$

である。特に、長方形 $abcd$ に鎖交する磁束が磁束量子 Φ_0 1個分であれば、位相の増分は 2π である。

$i = \sin \gamma$ により、接合全体について接合内の各点での電流値の和をとることにより、与えられた磁界における接合を流れる電流が得られる。特別な場合として、外部磁界がなければ、この位相差は、接合内で一定で、特に $\pi/2$ のとき、最大の電流 I_c が接合を流れる。この I_c は接合の臨界電流値とも呼ばれる。

このように外部から磁界を加えることにより、サンドイッチ型超伝導接合を流れる超伝導電流は変調する。このとき、サンドイッチ型超伝導接合の酸化膜バリア自体を横切る経路に沿ってのゲージ不変な位相差は、バリア内部の磁界の向きに垂直な方向に空間的に変調するわけである。この変調周期は加える磁界の大きさに反比例する。このようなわけで、超伝導ジョセフソントンネル電流の変調特性から、トンネルバリアそのものの一様性等を診断することができる [1]。これまで quartic polynomial 形 [2,3] や x 線解析のための normal-distribution-function 形 [4] の接合について調べられてきている。ただしこれまで、このような磁界特性は外部磁界を一次元方向に走査して調べられてきているのが現状である。これに対して我々は2方向、3方向に外部磁界を走査し、 $I_c-H(H_x, H_y)$ 特性を調べたことを提案して、実際に数値解析と、さまざまな接合形状の素子製作、実験により測定に成功している。

4. 長方形接合の超伝導電流

2方向に外部磁界を走査したとき、接合に流れる超伝導電流が変調される様子を、長方形の接合を例に考えてみる。製作した長方形の接合の構造を図1に示す。素子はマグネトロンスパッタリング法により成膜したそれぞれ $300, 5, 150\text{nm}$ のニオブウム/アルミニウム-アルミニウム酸化膜/ニオブウムのサンドイッチ構造である。アルミニウム酸化膜は、アルミニウム薄膜堆積後、酸化室で純酸素を導入して表面を酸化し形成した。図1に示す $L \times W = 150\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ の接合寸法は、ポジレジストとコンタクト式マスクアライナーを使ったフォトリソグラフィ後での溶液中の陽極酸化法で決めた。

測定は GPIB (General Purpose Interface Bus) システムで制御された電源により、最大 3000A/m の磁界を発生させることができるヘルムホルツコイル対に電流を流した。素子に加える外部磁界を段階的に変化させることで2次元の磁界特性測定をおこなった。測定は液体ヘリウム中 4.2K である。

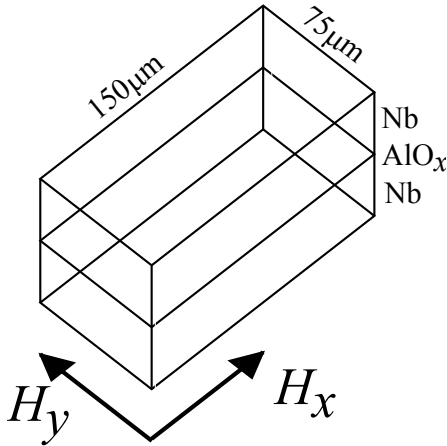


図 1. 長方形接合
外部磁界は接合面内で、それぞれの辺に平行に H_x, H_y 成分とする。

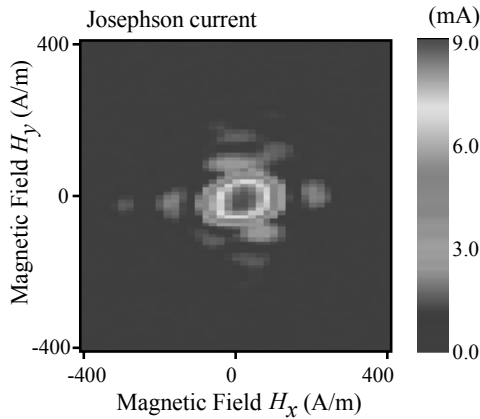


図 2. 長方形の接合の $I_c-H(H_x, H_y)$ 磁界特性の測定結果 数値解析した図 4 の数値解析結果との一致は良いといえる。やや実験結果の方が丸みを帯びているのは、実際に作製した接合の形のかどが丸みを帯びていることの反映である。

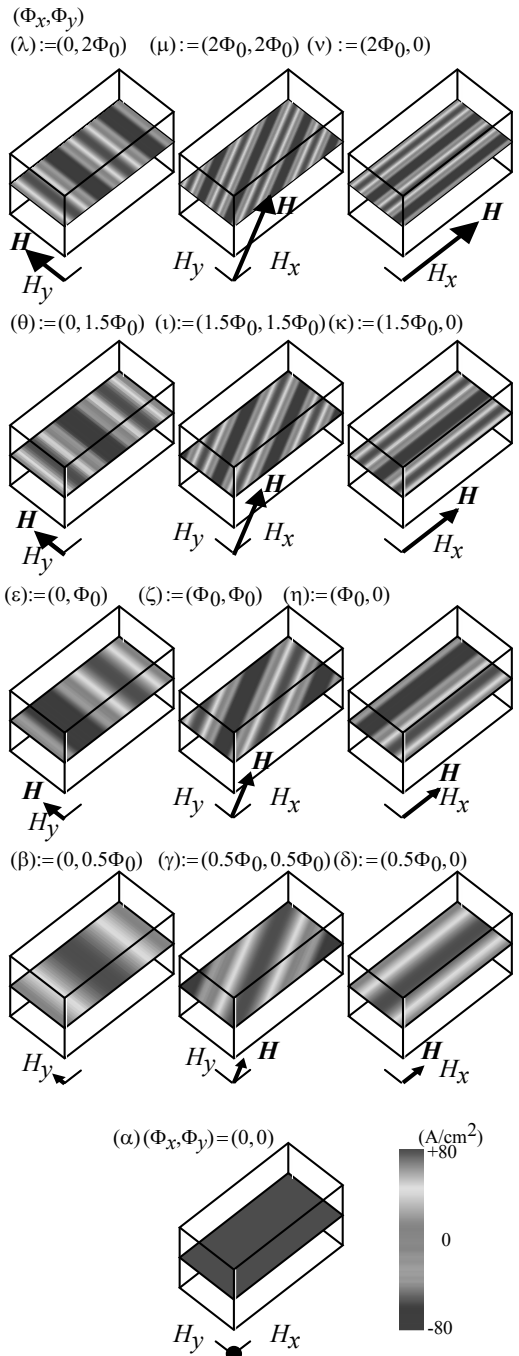


図 3. 外部磁界を加えたときの長方形接合内の超伝導接合電流分布

この超伝導接合が長方形の場合の I_c - H (H_x , H_y) 磁界特性の測定結果を図2に示す。

この測定結果を説明するには、前の第3節で考えたように、接合面内において外部磁界に垂直な向きに接合電流が空間変調していると仮定する。種々の向き及び大きさの外部磁界を長方形接合の接合面に加えたときの、接合面内の超伝導電流の分布を図3に示す。電磁場のベクトルポテンシャル A の周回積分はその中を貫く磁束量に等しいので、仮に x 方向に磁界を加えた場合は、接合各部の位相差と電流密度は y 方向に変調される。 y 方向に磁界を加えた場合は、接合各部の位相差と電流密度は x 方向に変調されることになる。また、その空間変調波長は、加える磁界の大きさに反比例する。

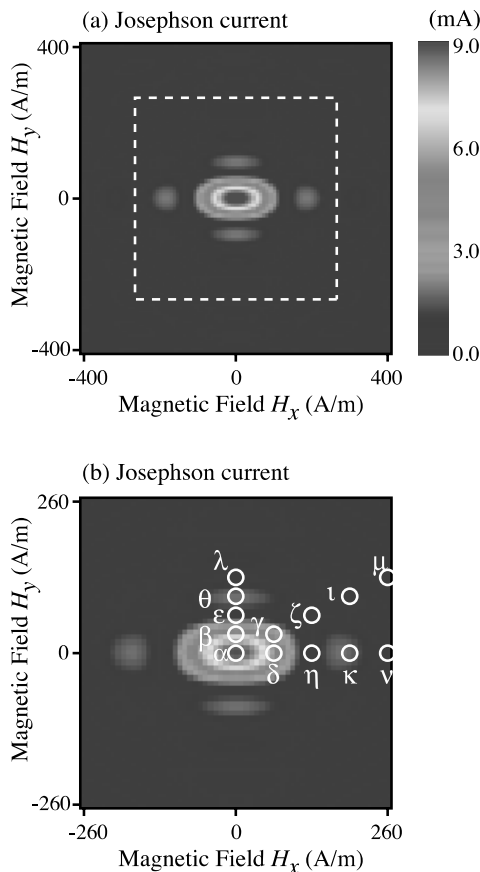


図4. 長方形接合を流れる超伝導電流の数値解析結果

図3において (ϕ_x, ϕ_y) はそれぞれ接合バリア領域を x 方向および y 方向に貫く磁束量とする。 ϕ_0 を磁束量子 $h/2e$ とし、 (β) では $(\phi_x, \phi_y) = (0, 0.5\phi_0)$ 、 (γ) では $(0.5\phi_0,$

$0.5\phi_0)$ 、 (δ) では $(0, 0.5\phi_0)$ である。この場合は $\gamma(0) = \pi/2$ で最大の接合電流値をとることになる。さらに磁界を増やして、 (ϵ) では $(0, \phi_0)$ 、 (ζ) では (ϕ_0, ϕ_0) 、 (η) では $(0, \phi_0)$ である。この3例では、変調周期がちょうど接合寸法になるので、 $\gamma(0)$ の値によらず接合電流値は零である。さらに、 (θ, ϕ_y) は (0) で $(0, 1.5\phi_0)$ 、 (κ) で $(1.5\phi_0, 0)$ になると変調周期が $(2/3)L$ になり、おおよそ $\gamma(0) = -\pi/2$ のとき特性全体からみて2番目に大きな極大値になる。また、 (ι) では $(\phi_x, \phi_y) = (1.5\phi_0, 1.5\phi_0)$ であるが、 $\gamma(0) = \pi/2$ において極大値をとる。

このように分布する超伝導電流を長方形の接合全体について合計すると、接合を流れる超伝導電流を数値として求めることができる。その結果を図4に示す。数値解析した結果と実験結果の一致は良い。実際に作製した接合では、レジストの角が丸くなり、接合自体も丸みを帯びていることにより、特性そのものもやや実験結果の方が丸みを帯びている。

5. 電流電圧特性の有限電圧での電流共振ステップ

次に電流電圧特性の有限電圧に現れる共振ステップについても測定した。図5に示すように、電流電圧特性において参照電圧 V_r を決めこの電圧を中心として $\pm 20 \mu V$ の範囲の電流の最大値と最小値の差を電流ステップ高さとして定義した。

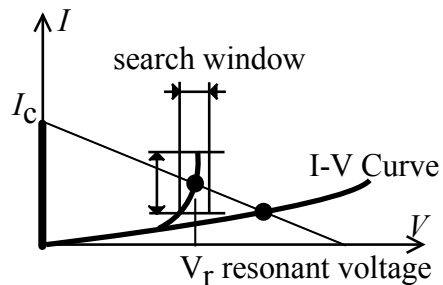
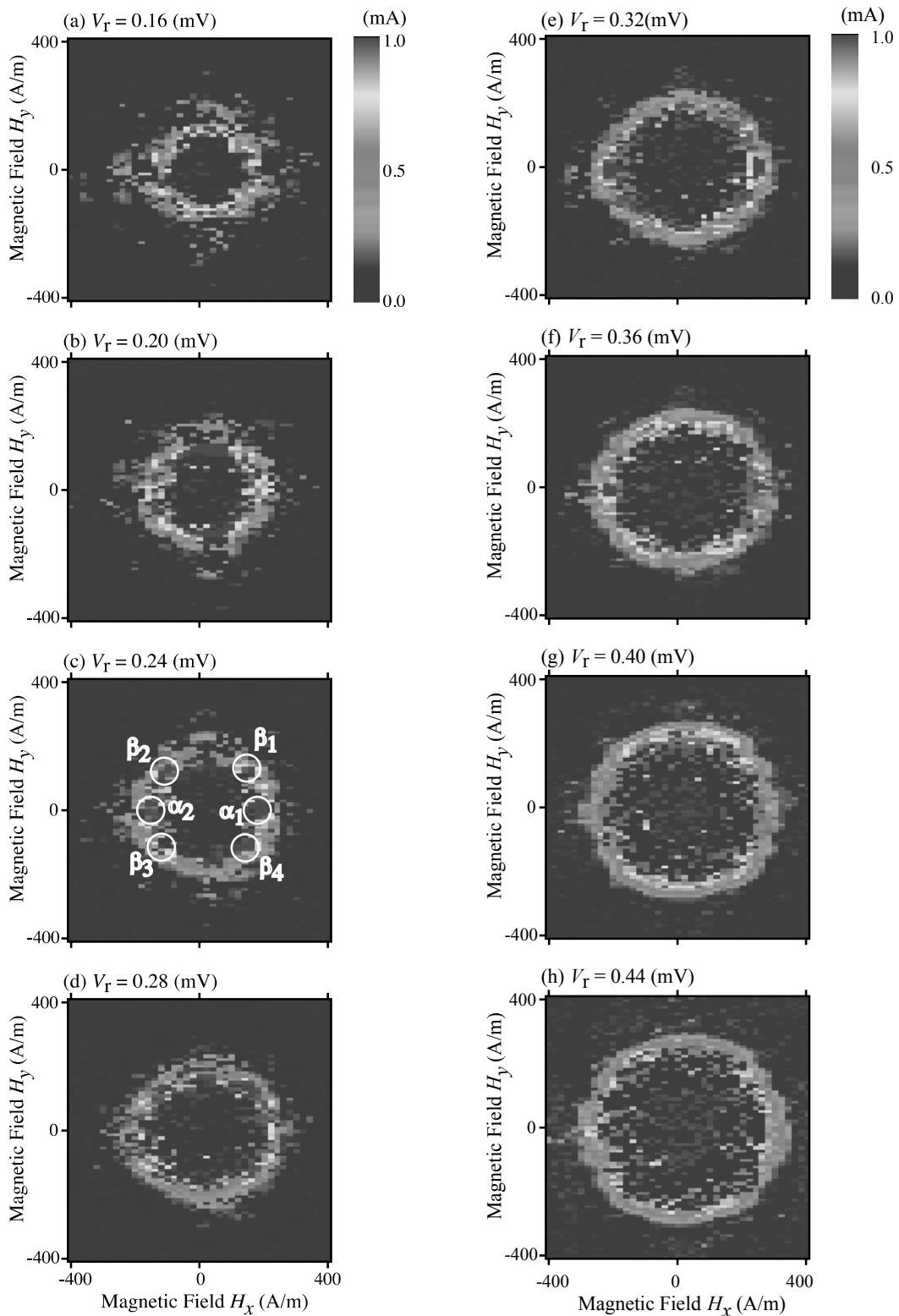


図5. 超伝導接合の I-V 特性に現れる電流ステップ

図6には I-V 特性上の電流ステップ高さが、外部から加えた磁界により変わる様子(2次元磁界依存性)を示す。共振ステップの現れる電圧 V_r (図5参照) をパラメータとして変えて測定した結果が図6(a)-(l)である。



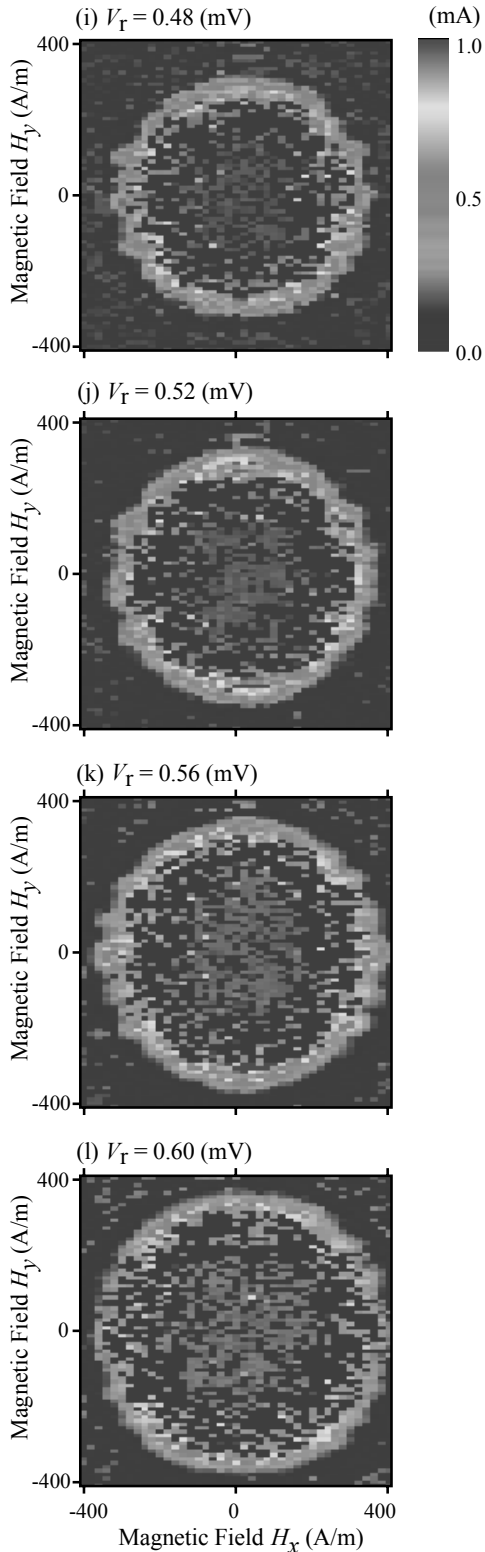


図6 有限電圧の電流ステップの測定

(a) $V_T=0.16\text{mV}$ より (l) $V_T=0.60\text{mV}$ まで素子の電流電圧特性上で共振ステップの現れる電圧をパラメータとしている。

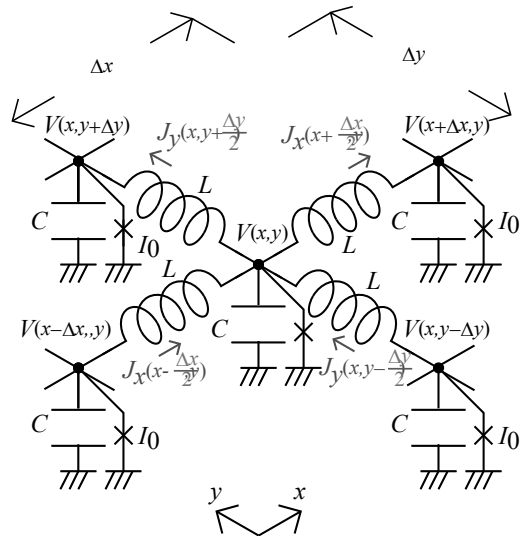


図7 分布するLC及び超伝導接合 I_0 要素からなる等価平面回路
有限電圧ステップは図7に示す分布LC回路に超伝導特有の接合要素(接合臨界電流 I_0)を追加した等価回路で解析した。

図7に示すように、サンドイッチ型超伝導接合は上下の超伝導電極に挟まれた、一種の平面回路であり、大越先生のご提案の等価回路に超伝導接合要素を加えて、高周波等価回路を得る。

図8には、有限電圧での電流ステップを生じさせる共振モードの接合内電圧分布を示す。図8の上側は、図6(c)の中で α_1 と α_2 で示した共振モード(1,0)を説明する。このとき、鎖交磁束 $(\Phi_x, \Phi_y) = (\Phi_0, 0)$ であり、接合各部の電圧 V は位相差の時間微分に比例し、電圧 V の定在波は接合内の y 方向に一波长あることになる。図8で図の左側は基準時刻 $t=0$ 、右側は共振周期の半分だけ後の時刻の接合内の様子である。図(a1-a2)は外部磁界のみを示し、磁束量子1個分が鎖交している。図(b1-b2)はこの外部磁界を除いた共振モードを示し、両者の和が図(c1-c2)である。図(d1-d2)は接合電流の接合内分布を示す。正方向の電流領域が共振の結果、増えていることがわかる。

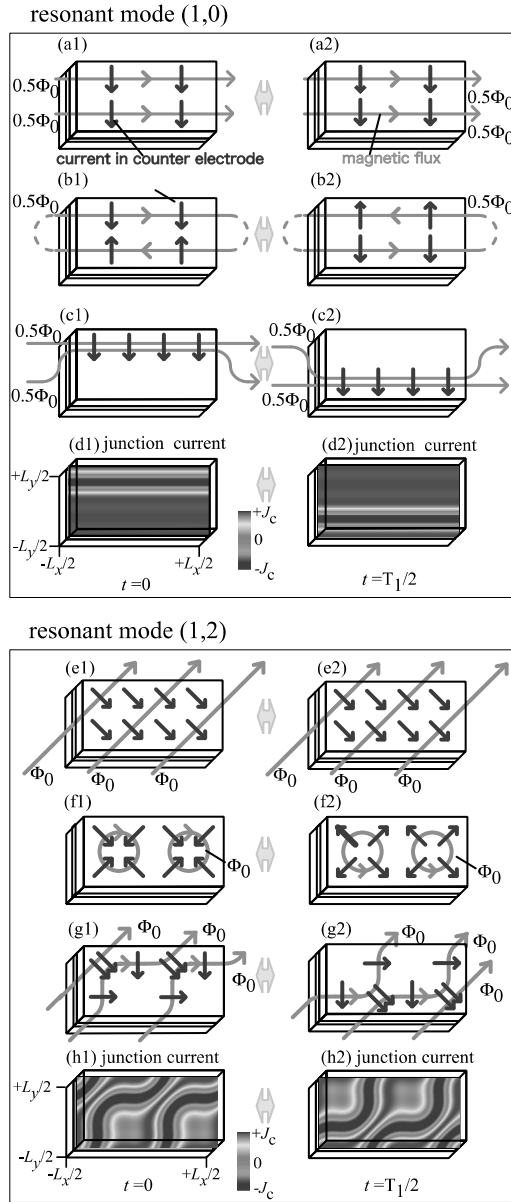


図8 共振ステップの接合内電磁界分布

一方で図8の下半分(e1)-(h2)では鎖交磁束(Φ_0) $\neq 0$, Φ_0)であり、電圧Vの定在波はやはり磁束と垂直な方向に変調され、接合内x方向に一波長あることになる。この場合も外部磁界分布(e1)-(e2)とこの共振モード(f1)-(f2)の組み合わせで、実際の共振分布(g1)-(g2)は成り立つ。その結果、接合内では(h1)-(h2)に示すように接合位相差がほぼ $\pi/2$ で、接合電流正の領域が広がり、時間的に平均した結果、下部電極から上部電極の向きに大きな電流が流れ、電流-電圧特性上の電流ステップになると

考えられる。

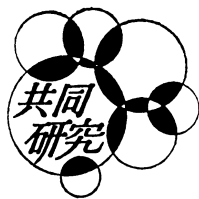
さらに、参照電圧 V_r が 0.52 mV 以上の範囲では図6より、共振電流ステップの磁界 H (H_x, H_y) 依存性はおおよそ等方的になるようにみうけられる。接合ジョセフソン電流の位相速度がバリア領域の電磁波の位相速度 \bar{c} と一致したとき共振が発生するので、特に電圧が比較的大きく空間波長が小さい領域で、最大の電流ステップの現れる共振電圧は外部からの印加磁界の大きさに比例する。

なお、図1-図8は文献[14]より引用した。

本共同研究の機会を与您えくださった神奈川大学工学研究所および工学研究所所長、共同研究審査委員会に感謝いたします。

参考文献

- (1) A. Barone and G. Paterno, "Physics and Applications of the Josephson Effect," Wiley-Interscience, New York, (1982)
- (2) R.L. Peterson, *Cryogenics*, Vol. 31, Pages 132- (1991)
- (3) J. G. Gijsbertsen, E.P. Houwman, B.B.G. Klopman, J. Flokstra, H. Rogalla, D. Quenter, S. Lemke, *Physica* Vol. C249, Pages 12- (1995)
- (4) K. Kikuchi, H. Myoren, T. Iizuka, S. Takada, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.77, Pages.3660- (2000)
- (5) Akiyoshi Nakayama, Susumu Abe, Tatsuyuki Morita, Makoto Iwata, and Yusuke Yamamoto, *IEEE Trans.Mag.*, Vol.36, Pages 3511-(2000)
- (6) A.Nakayama, S.Abe, T.Shoji, R.Aoki, and N.Watanabe, *Physica* Vol. B329-333, Pages 1493- (2003)
- (7) Norimichi Watanabe, Akiyoshi Nakayama, Susumu Abe, Kunimori Aizawa, *J. Appl. Phys.*, Vol.97, Pages 10B116 1- May (2005)
- (8) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, K.Aizawa, *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, Pages 10B116- (2005)
- (9) Akiyoshi NAKAYAMA, Susumu ABE, Tetsuya SHIMOYAMA, Norimichi WATANABE, Hsu Jui-Pang and Yoichi OKABE, *J.Phys.Conf.Ser.* Vol. 43 Pages 1092- (2006)
- (10) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, Pages 09G105- (2007)
- (11) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, et.al, *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, Pages 07C707- (2008)
- (12) N.Watanabe, A.Nakayama, S.Abe, et.al., *J. Appl. Phys.*, Vol. 105, Pages 07E312- (2009)
- (13) A.Nakayama,S.Abe,N.Watanabe, *J. Appl. Phys.*, Vol.111. Pages 113907-1- (2012)
- (14) A.Nakayama,S.Abe,N.Watanabe,Y.Okabe, *Microelectronic Engineering*, Vol.108. Pages 163-168 (2013)



持続可能なリーン生産・物流マネジメント

中島 健一*,松丸正延*,松井正之*

Lean manufacturing and logistics management for sustainability

Kenichi NAKASHIMA*, Masanobu MATSUMARU*, Masayuki MATSUI*

1. はじめに

近年、廃棄物の増加、資源の枯渇など地球環境を取り巻く状況は、益々厳しいものとなってきている。日本においては、一般廃棄物の排出量が、1988年以降、年間約5,000万トンとなっており、産業廃棄物の排出量は、年間約4億トンとなっている。このような状況において、一方通行型の製品フローによる廃棄物の増加を抑制するため、米国、ドイツや日本をはじめとする各国では、製品のリサイクルや再利用を促進するための法律制定等、様々な対応がとられている。

我が国においては、廃棄物の発生を抑制させるため、リサイクルの推進、企業などの環境を考慮した製品づくり、消費者が環境への負荷の少ない製品の購入を推進するために、グリーン購入を勧めている。また、環境基本計画では、経済システムにおける物質の循環を促進し、環境への負荷を低減させるために、廃棄物の発生抑制、使用済み製品の再使用、回収した製品を原材料としてリサイクルするマテリアルリサイクル、さらに、リサイクルの困難なものは、エネルギーとして使用するサーマルリサイクルを推進している。1990年環境庁による循環型経済システムへの提言以来、1991年には通産省による廃棄物のガイドラインの公表、再生資源利用促進法(1991年)、環境基本法(1993年)、経団連環境アピール循環型社会の構築(1996年)、容器包装リサイクル法(1997年)、家電リサイクル法(1998年)、建設工事資材リサイクル法(2000年)、食品リサイクル法(2000年)、循環型社会形成推進基本法(2001年)、改正廃棄物処理法(2001年)、改正再生資源利用促進法(2001年)など次々と循環型社会に向けての法的整備や政府による行政指導、産業界における自主的取組みが実施されている。

また一方では、循環型システムをいかに効率良く運用することができるかを客観的に示すため、多くの研究者によりシステムのモデル化を用いた研究が精力的に行われている⁽¹⁾。

さらに、日本を取り巻くアジア地域においても、ものづくり拠点の展開に伴う環境問題が進んでいる。例えば今日その台頭が目覚ましい中国での自動車生産は、20世紀の50年代に旧ソ連の援助で設立された長春第一汽車(「汽車」=車)により始められた。第一汽車は主に「解放」ブランドの4tトラックを生産してきたが、毛沢東をはじめ政府指導者用の高級乗用車「紅旗」を生産したことでも有名である。

中国では少なくとも70年代まで自家用車はほとんどなかった。改革開放後、欧米そして日本、韓国などの世界大手自動車メーカーは相次ぎ中国へ進出すると同時に、中国本土の民族系自動車メーカーも台頭し、その結果、中国は世界一の自動車市場となり、沿海地区の都会や各省の首府所在地の大中都会では自家用車はかなり普及してきた。2010年に中国の一人当たりのGDPは初めて4,000ドルを超え、いわゆる「モータリゼーション」現象は中国内地まで起こるようになりつつある。それでも2010年末現在の中国の自家用自動車保有台数は人口で割るとわずか39人に1台にとどまっており、今後の自動車市場の拡大する余地はかなり大きい。一方、中国のCO₂排出量は自動車保有量に比例して年々増えている。国際エネルギー機関(IEA)の発表したデータによると、中国のCO₂排出量は2007年に初めてアメリカを超え、そして2009年にはすでに全世界のCO₂排出量の24%を占めている。

中国環境保護部(省)の発表によると、2009年の中国の大中都会における大気汚染の主な原因は自動車の排気ガスによるものである。実際、年間10,000km走行する車は、燃費12km/lなら、800Lのガソリンを消費し、発

*教授 経営工学科
Professor, Dept. of Industrial Engineering and Management

生ずる CO₂ は 1,900kg にもなる。すなわち、かなりの割合で、CO₂ 排出量の増加が自動車の増加と関係していることがわかる。そして中国の 2020 年の自動車保有量は 2 億台に達すると予測されている。これに対して、中国の「全国乗用車市場情報联席会」の幹部は 2020 年では石油燃料が 2 億台の自動車を支えきれないと警告している。このようにグローバルなレベルで、従来の生産・物流システムにおいては考慮されていなかったが、環境への配慮や持続可能な社会の実現にむけての取り組みが急務となっている。

本研究においては、生産・物流活動の無駄を排除したリーン生産・物流システム実現のためのマネジメントシステムおよびオペレーションシステムの効率運用について検討を行い、持続可能社会構築への貢献を目指す。リーン生産・物流システムは、米国 MIT における研究者らが提唱したもので、その基礎となっているジャストインタイム (Just-In-Time: JIT) 生産システムは、日本におけるものづくりの実践の場から創造された効率的なシステムとして全世界に知られている。先行研究⁽²⁾では、リーン生産・物流システムに関して品質・環境側面よりトータルなマネジメントシステムとしての分析・検討を行った。本稿では、さらにそれを進め、方針管理およびマネジメントレビューを含めたトータルマネジメントシステムレベル、および循環型社会を実現するためのオペレーションレベルにおける運用についての考察を行う。ここでは需要等の確率の変動を考慮したものづくり現場において、リーン生産・物流システムマネジメント構築のため、オペレーションのレベルで、システムを離散時間マルコフモデルとして定式化を行い、システム要因の分析をおこなう。

まず、2 章では循環型社会における生産システムの位置づけおよび、これまでの持続可能なシステムの研究に関して概説する。3 章ではトータルなマネジメントシステム運用上は欠かせない、方針管理やマネジメントレビューに関して解説し、国際標準規格として知られる ISO9001 との関係性について議論する。これらのシステムは PDCA サイクルによる継続的改善を基礎としており、その改善を実現するためには現場のオペレーションが重要となる。そこで 4 章では、需要変動等の不確実な環境のもとで、製品のライフサイクルを考慮した製品回収-再生産システムを考え、離散時間マルコフ過程によるオペレーションのモデル化を行う。従来は、工場内、あるいは販売前の製品のみを在庫としてとらえてシステムの評価をおこなってきたが、循環型社会を前提とした再生産システムにおいては、顧客へ販売され、回収後、再生産に利用される可能性のある製品を含めた、トータルな

評価が必要となる。ここでは、販売後の製品を仮想的な在庫品としてとらえ、その廃棄量や再生産される割合を考慮したシステムの評価モデルを提案する。さらに、再生産割合を変化させ平均費用を最小化し、さらにビジネスにおける種々の状況を想定してコスト要因の水準を変化させた数値実験を行い、得られた平均費用に関する分散分析結果を示し、持続可能システムに対するコスト要因の影響を示す。

2. 循環型システム

20 世紀の経済活動は、生産者主導型で進められ、競争他社よりも、生産性の効率化と低コスト化が求められてきた。これにより、社会システムは、フォード・システムに象徴される大量生産-大量消費-大量廃棄型の形態となった。この社会システムは、化石燃料など、有限の資源を大量に使い地球環境に負荷を与えながら工業生産を拡大させてきた。その結果、1960~1970 年代には、公害問題が発生し、その対応、防止への対策に多くの企業が取り組んだ。そして現在、資源の枯渇や環境への対応など地球環境問題への取り組みが重要になってきている。

このような背景から、社会システムは、大量生産-大量消費-大量廃棄型社会から、地球環境を重視した循環型社会へと移行してきた。そして、社会システムが循環型社会へと向かう中で、循環型システムという概念が生み出された。循環型システムとは、新たな資源を用いるのではなく使用済みの資源を再利用することによって、資源を循環させていくという考え方である。生産システムにおいては、たとえば、製品寿命を終えた製品を積極的に回収・分解して再生産に用いることにより、環境の悪影響を極力抑えた生産形態が考えられている。そのためには、製品設計の段階で分解しやすい製品を設計することが重要となる⁽³⁾。

さらに循環型社会における再生産の効率的運用を実現するため、生産環境における需要変動等の現実的な問題を考慮した再生産システムモデルが、これまでいくつか提案されてきた。

定期観測モデルとして、Cohen ら⁽⁴⁾は、回収された製品を直接再利用するモデルを提案し、最適解を示している。さらに、Inderfurth⁽⁵⁾は、発注と再生産におけるリードタイムの影響について議論している。連続観測モデルとしては、Muckstadt と Isaac⁽⁶⁾が、(s, Q) ルールに基づくリードタイムとシステムの制御政策を考慮したモデルを提案し、van der Laan ら⁽⁷⁾は、需要と独立に製品が回収されるシステムを考え、連続時間マルコフモデルとして解析を行っている。また van der Laan と Salomon⁽⁸⁾

は、新品と再生産部品を用いた生産と在庫を結びつける PUSH and PULL 戦略を提案している。しかし、これらの研究においては、販売されて顧客が使用中の製品は管理の対象とはされてこなかった。

Guide and Van Wassenhove⁽⁹⁾ は、再生産分野における潜在的な経済性分析に関する研究がこれまでに少ないことを指摘している。図1は、彼等が提案したビジネス分野における製品回収のマネジメントにおける基本的な関係を示している。

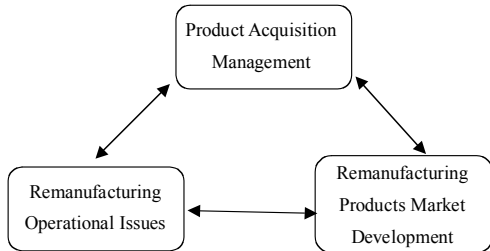


図1：製品回収マネジメントシステムのフレームワーク

製品回収のプロセスは、マネジメントが必要となる重要な分野であり、この結果、再利用・再生産の活動がどの程度経済的なものになるかが、決まることとなる。この統合化された枠組みは、マネージャーに対して、グローバルな経済的利益と製品回収プロセスの基礎となる役割に焦点を当てさせるものである。このような、閉じたループを仮定した、生産システムはクローズド・ループ生産システムあるいはクローズド・ループのサプライ・チェーン⁽⁹⁾と呼ばれ、その効率のかつ効果的な運用アプローチの検討が求められている。例えば、Guide et al.⁽¹⁰⁾においては、携帯電話の例をとりあげ、利益最大化を行う需要と供給のマッチング問題を議論している。

クローズド・ループ生産においては、回収された製品は、企業における再生産システムのインプット要素となり、従ってコストを考慮した、品質・量・タイミングの問題が重要となる。Guide⁽¹¹⁾では、米国における数多くの再生産企業に関するこの分野の事例が研究されている。また Nakashima et al.^(12,13)では、単一の製品寿命を考慮した再生産システムを考え、離散時間マルコフモデルとしてシステムを定式化し、パラメータ設定によるシステムの分類と特性や最適政策について議論している。

次章ではこれらのオペレーション戦略の基礎となる方針管理やトータルなマネジメントシステムについての検討を行い、第4章においてそれらを展開したオペレーションレベルでの、販売後製品を再生産に使用するための仮想部品在庫としてとらえた実務問題を取り上げ、

Nahmias⁽¹⁴⁾の Perishable Inventory モデルの概念を導入し、離散時間マルコフ過程を用いて、再生産システムのモデル化とコスト分析を行う。

3. 方針管理システムとマネジメント

3.1 方針管理と日常管理

方針管理と日常管理を正しく区別する必要がある。日常管理は目標による管理+方策、方針管理は組織が到達する目標（ゴール）を定めて、その目標を適切な方策で達成する活動である。そこにはブレークスルー（現状打破）が必要となり、重点指向が必要となるが、ややもすると方針管理と日常管理は混同されることが多い。高い目標は方針管理、横這いの目標は日常管理というようにとらえられがちであるが、現在の価値観を覆すほどの革新的なことが「方針管理」であらねばならない⁽¹⁵⁾。

方針管理では項目をたくさん挙げるべきではなく、一度に革新的なことができる考えるべきではない。中・長期経営計画、短期経営計画を定めて企業組織全体の参画により、効率的に目標を達成することが重要である。目標に対する結果の源流原因を精査しPDCAをまわして対応する必要がある。結果を管理することと、結果で管理することの二つの方法を区別して管理することが大切である。

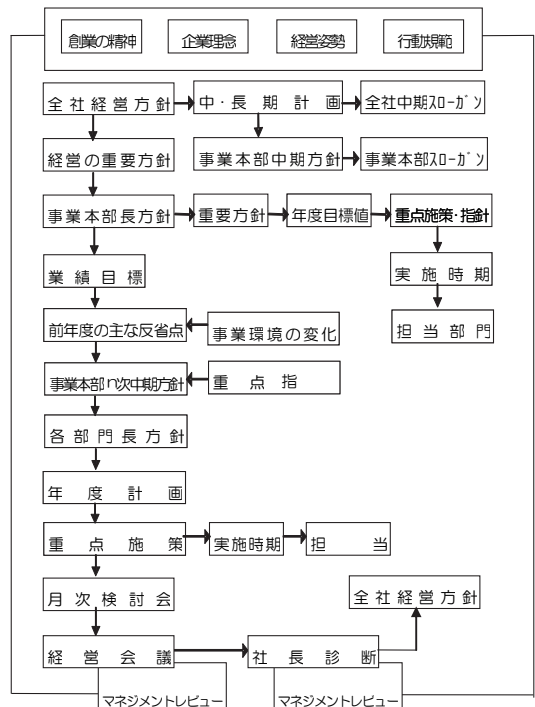


図2 方針管理の仕組み

3.2 方針管理の仕組

方針管理には、中・長期計画と年度計画がある。これらを「創業の精神」「企業理念」「経営姿勢」「行動規範」「全社中期スローガン」「事業本部スローガン」「全社経営方針」「事業本部長方針」「部門長方針」に展開してPDCAを回して目標を達成する活動である。その相互関係を示すと次の通りとなる。(図2)

3.3 経営方針

ISO 9000s⁽¹⁶⁾が要求している品質方針は、経営方針としてSWOT分析を活用し下記のように発展させることが必要である。

(1) ISOの要求事項を越えること。

中・長期経営計画における経営方針に、品質、環境、財務、安全など品質経営情報体系化方針として発展させる。

(2) 事業計画、ベンチマーキング、効率化を含めた経営方針、事業本部長方針、部門長方針として展開する。

(3) 中期経営計画(収益構造改革、事業の重点化など)が立てられている。

(4) ISOの規格に対する適合性、有効性からパフォーマンスの改善を効率よく達成する活動が行われている。

(5) 品質マネジメント8原則の基本が実行されている。

- ① 顧客重視
- ② リーダーシップ
- ③ 人々の参画
- ④ プロセスアプローチ
- ⑤ マネジメントへのシステムアプローチ
- ⑥ 継続的改善
- ⑦ 意思決定への事実に基づくアプローチ
- ⑧ 供給者との互惠関係

3.4 2段階方式マネジメントレビュー

ISO 9001で要求されているマネジメントレビューは、方針管理の仕組みの中で行い、ISO 9001の要求事項のマネジメントレビューへのインプット、アウトプットを含めて、経営会議、社長診断などでPDCAをまわしてフォローするようにする。仕組みは(図3)に示す。

経営者は経営上の課題、問題点を把握し、自社の製品が顧客に満足される体制が出来ているかを自らリーダーシップをとって推進する必要がある。ISOの認証取得後の維持においては、初回の目的に対し深みを増す必要がある。規格に対する単なる適合性、有効性だけでなく、パフォーマンスの改善を効率よく達成する活動が必要である。これらを効果的に進めるためにスパイラルアップ2段階方式のマネジメントレビューを提案する。

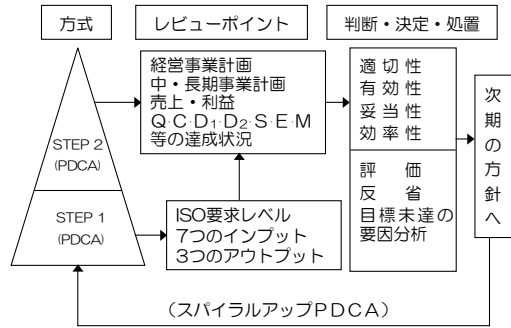


図3 スパイラルアップ2段階方式基本モデル

図3における7つのインプットとは、①監査の結果、②顧客からのフィードバック、③プロセスの実施状況及び製品の適合性、④予防処置及び是正処置の状況、⑤前回までのマネジメントレビューの結果に対するフォローアップ、⑥品質マネジメントシステムに影響を及ぼす可能性のある変更、⑦改善のための提案、を指している。

また、3つのアウトプットとは①品質マネジメントシステム及びそのプロセスの有効性の改善、②顧客要求事項への適合に必要な製品の改善、③資源の必要性に関する決定及び処置を含むことを指す。

さらに、レビューとはISO 9000によると(3.8.7)設定された目標を達成するための検討対象の適切性、妥当性及び有効性(3.2.14)を判定するために行われる活動と定義されている。

参考:レビューには、効率(3.2.15)の判定を含むこともある。例:マネジメントレビュー、設計・開発のレビュー、顧客要求事項のレビュー及び不適合のレビュー。有効性(3.2.14):計画した活動が実行され、計画した結果が達成された程度。効率(3.2.15):達成された結果と使用された資源との関係。

(1) STEP1のレビューポイント

ISO 9001の要求事項をレビューする。

①7つのインプットを含む、②3つのアウトプットを含む。以上のことだけでは、組織の経営者としては安心できない。スパイラルアップが必要である。

・ISO 9004 (JIS Q 9004):パフォーマンスの改善の指針
 ・JIS Q 9023:2003 マネジメントシステムのパフォーマンス改善

— 方針によるマネジメントの指針 — の活用を行う。

(2) STEP2 のレビューポイント

① 組織全体のプロセスの達成状況, ② システムの効率性の評価, ③ 品質マネジメントの8つの原則に基づいたレビュー, ④ パフォーマンスの管理, ⑤ パフォーマンス改善計画へのアウトプット, ⑥ 組織の強み, 弱みなど. そのための主なインプットとアウトプットとして次のようなものがある.

1) インプット

① 営業上の課題, ② 利害関係者の安心, ③ 技術・研究開発, 他社競合製品のパフォーマンス, ④ 市場の評価・戦略, ⑤ 財務関係 (売上, 利益 他), ⑥ 社会・環境の状況, ⑦ 法令・規制要求事項の変更 など

2) アウトプット

① 組織の戦略計画策定, 事業計画策定, ② 有益な新規目標, ③ パフォーマンス改善目標, ④ 組織構造の評価, 組織変更検討, ⑤ マーケティング, 利害関係者の満足に関する戦略, ⑥ 生き残るための戦略的計画策定 など

これらのレビューに基づく PDCA サイクルマネジメントをまわすために、オペレーションレベルでの管理が重要となる。次節ではオペレーションモデルについての検討を行う。

4. 循環型システムオペレーションモデル

4.1 モデル

本章では、需要変動の不確実性や製品の再生産割合、廃棄割合等の変動を考慮した単一工程で単一品種を製造する再生産システムを考える (図4)。各期の需要は独立で同一の分布に従うものとし、最大を D_{max} 、最小を D_{min} 、平均を D とする。第 t 期の製品在庫量を $I(t)$ とし、製品の最大在庫量を I_{max} で表すものとする。顧客に販売された製品は再生産に利用される部品の仮想在庫となり、第 t 期の仮想在庫量を $J(t)$ とおく。この仮想在庫のうち、 λ の割合で製品の回収が行われ、それらはすべて再生産に使用されるものとする。一方、 μ の割合で製品の廃棄が行われるものとし、 $\lambda + \mu \leq 1$ を仮定する。

また第 t 期の生産量は、新規の原材料を用いる新規生産 $P(t)$ と顧客から回収された製品を用いて生産を行う再生産量 $\lambda J(t)$ の和からなるものとする。

この再生産システムは、離散時間マルコフ過程として次のように定式化される [10]。

再生産システムの第 t 期における状態は、手持ちの在庫量と仮想在庫量のベクトルで表される。

$$s(t) = (I(t), J(t)) \quad (1)$$

各在庫レベルの推移は以下の式で与えられる。

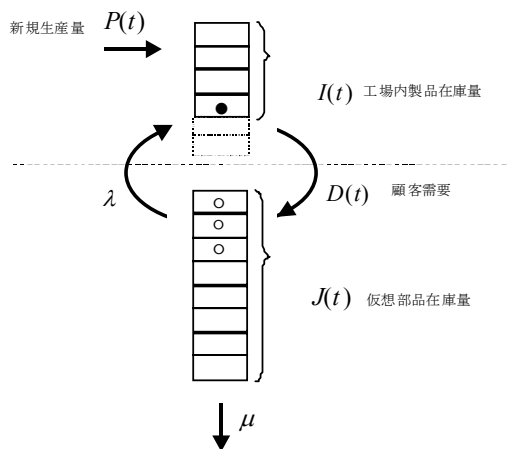


図4：再生産システム

$$I(t+1) = I(t) + P(t) + \lambda J(t) - D(t) \quad (2)$$

$$J(t+1) = J(t) - \lambda J(t) - \mu J(t) + D(t) \quad (3)$$

ここで新規生産量を $P(t) = \max\{0, I_{max} - I(t) - J(t)\}$ で与えられるものとし、 $D_{max} \leq I_{max}$ と仮定する。またシステムの状態推移確率は以下の式で与えられる。

$$P_{s(t)s(t+1)} = \begin{cases} \Pr\{D(t) = d\} & \text{if } S(t+1) = (I(t) + P(t) + \lambda J(t) - d, \\ & J(t) - \lambda J(t) - \mu J(t) + d), \\ 0 & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (4)$$

単位時間当たり費用は、

$$Q(t) = cP(t) + \theta \lambda J(t) + h[I(t)]^+ + b[-J(t)]^+ + \delta \mu(t) \quad (5)$$

とし、ここで費用パラメータは以下の通りである。

- h : 1 製品当たりの在庫保管費用
- c : 1 製品当たりの新規生産費用
- θ : 1 製品当たりの再生産費用
- b : 1 製品当たりの繰り越し費用
- δ : 1 製品当たりの廃棄費用

システムの定常状態確率を計算することにより、単位

時間当たりの平均費用を求めることができ、システムの性能評価が可能となる。

4.2 コスト要因分析

需要分布を $Pr\{D(t)=2\}=Pr\{D(t)=3\}=0.5$ とし、製品の最大在庫量を $I_{max}=10$ として、以下のパラメータを設定する。

$$c=1, h=1, b=10, \theta=3, \delta=10$$

4.2.1 再生産システムの平均費用

ここでは、廃棄割合を $\mu=0.5$ とした場合に、再生産の割合を変化させ、数値計算を行った (図 5)。 $\lambda=0.2$ が最適な再生産割合となっており、単純に循環を進行させるだけでは、システムを最適化出来ないことを示唆している。

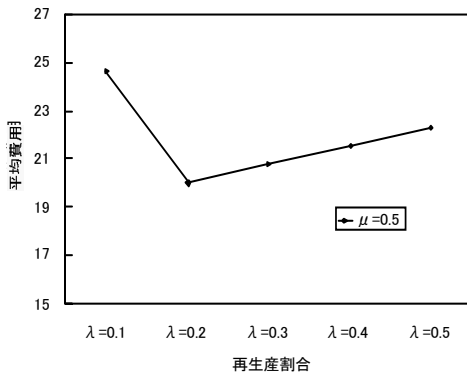


図 5：再生産量の影響 ($\mu=0.5$)

4.2.2 再生産システムのコスト分析

ここでは、 $\lambda=0.2, \mu=0.5$ として、廃棄費用と再生産費用の2つの因子を取り上げ、各3水準を設定して平均費用を求めた (表 1)。二元配置の分散分析をおこなった結果、いずれの要因も高度に有意となっている (表 2)。

表 1：数値実験結果

		再生産費用		
		3	6	9
廃棄費用	10	19.99	21.5	23
	20	32.5	34	35.5
	30	44.5	46.5	47.8

表 2：分散分析表

要因	S	ϕ	V	F_0
A: 廃棄費用	920.3573	2	460.1786	22254.74**
B: 再生産費用	14.4740	2	7.23701	349.99**
誤差	0.08271	4	0.02067	
計	934.9140	8		

$$F(0.05, 2, 4)=6.94, F(0.01, 2, 4)=18.0$$

5. おわりに

本稿では、持続可能なリーン生産・物流システム構築にむけたマネジメントシステムのあるべき姿について、2つの観点から検討をおこなった。一つは、方針管理およびマネジメントレビューを含めたトータルマネジメントシステムレベルであり、もう一つはそれを具体化して循環型社会を実現するためのオペレーションレベルである。環境変化の激しいビジネス社会において、いかに組織全体を効率化させていくかが今後の課題であり、トップのマネジメントレビュー等大きなレベルでの PDCA サイクルの推進が期待される。また、これらの方針を現場レベルで実施していくためには、オペレーションレベルでの管理も重要であり、現場の状況に応じた適切なマネジメントシステムが要求されている。そのひとつの指針として本研究での成果が活用されれば幸いである。

今後ますますグローバルな競争が激化するビジネス環境において、持続可能なものづくりシステムの構築は、重要な課題であり、我が国の成長戦略にも大きく影響を与えるものといえる。専門分野を越えたこの領域での学際的な研究活動の今後ますますの活性化を期待したい。

参考文献

- (1) GUNGOR, A. and GUPTA, S. M., 1999, Issues in environmentally conscious manufacturing and product recovery: a survey. *Computers and Industrial Engineering*, 36, 811-853.
- (2) 中島 健一, 松丸正延, 松井正之, 品質・環境 ISO と TQM 活動に基づくリーン生産マネジメント, 2012, 神奈川大学工学研究所所報 35 号
- (3) 梅田靖, 2001, "循環型生産システム実現のための課題", 日本インダストリアル・エンジニアリング協会 IE レビュー, 42, 6-12.
- (4) COHEN M. A., NAHMIA S., PIERSKALLA W. P., 1980, A dynamic inventory system with recycling. *Naval Research Logistics Quarterly*, 27, 289-296.
- (5) INDERFURTH K., 1997, Simple optimal replenishment and disposal policies for a product recovery system with

- lead-times. *OR Spektrum*, 19, 111-122.
- (6) MUCKSTADT J. A. and ISAAC M. H., 1981, An analysis of single item inventory systems with returns. *Naval Research Logistics Quarterly*, 28, 237-254.
- (7) VAN DER LAAN E. A., Dekker R. and SALOMON M., 1996, Product remanufacturing and disposal: A numerical comparison of alternative control strategies. *International Journal of Production Economics*, 45, 489-498.
- (8) VAN DER LAAN E. A. and SALOMON M., 1997, Production planning and inventory control with remanufacturing and disposal. *European Journal of Operational Research*, 102, 264-278.
- (9) GUIDE Jr., V. D. R. and Wassenhove L. N. V., 2001, Managing product returns for remanufacturing, *Production Operations Management*, 10, 142-155.
- (10) GUIDE Jr., V. D. R. and Wassenhove L. N. V., 2002, Closed-loop supply chains, R. Ayers, L. Ayres, eds. *A Handbook of Industrial Ecology*. Edward Elgar, Northampton, MA, 497-509.
- (11) GUIDE Jr., V. D. R., 2000, Production planning and control for remanufacturing, *Journal of Operations Management*, 18, 467-483.
- (12) NAKASHIMA, K., ARIMITSU, H., NOSE, T. and KURIYAMA, S., 2002, Analysis of a product recovery system: *International Journal of Production Research*, 40, 3849-3856.
- (13) NAKASHIMA K., ARIMITSU H., NOSE T. and KURIYAMA S., 2004, Cost analysis of a remanufacturing system, *An International Journal Asia Pacific Management Review*, 9, 595-602.
- (14) NAHMIAS S., 1972, "Optimal and approximate ordering policies for a perishable product subject to stochastic demand", PH.D. Dissertation, Northwestern University.
- (15) 金子浩一, 中島健一, 能勢豊一, ISO9000SとTQMの融合による品質経営情報の体系化に関する研究, 2006, オフィスオートメーション, 26, 90-96
- (16) 日本規格協会 2011, JISハンドブック 58-1 ISO9000, (財)日本規格協会



環境調和型物質変換及びエネルギープロセス創出の 新基盤となるナノ構造触媒の開発

引地 史郎* 内藤 周弑* 吉田 暁弘** 中澤 順**

Development of Nano-scale Fine Structure Catalysts for Green Chemistry and Novel Energy Processes

Shiro HIKICHI* Shuichi NAITO* Akihiro YOSHIDA** Jun NAKAZAWA**

1. 緒言

2011年3月の震災以降、わが国の資源・エネルギー事情とそれを取り巻く諸問題は益々深刻化しており、持続可能な社会を築いていくには、新技術の創出が求められている。化石燃料資源は、既存のシステムにおける主要なエネルギー源であると同時に我々の生活を支える様々な物質の原材料でもある。従って、石油・石炭・天然ガス等の利用効率を向上させ、かつエネルギーの過剰消費や環境負荷物質排出を抑制した環境調和型物質変換プロセスを構築することは喫緊の課題である。また、エネルギー問題の解決には太陽光に代表される再生可能エネルギーや水素・バイオマス等の代替エネルギーを軸とする新たなエネルギー変換システムの開発が急務である。さらにこれらの開発にあたっては、地球環境保全も同時に達成しなければ持続可能な社会は築けない。

化学反応による物質変換(物質生産や環境汚染物質の無害化等)やエネルギー変換の効率向上に資する触媒は、環境調和型物質変換および新エネルギープロセス創出を達成するために欠くべからざるものであり、その高性能化は今なお社会からの要請が多い検討課題である。また触媒にはこれまで貴金属が多用されてきたが、希少な金属資源を用い続けることは次第に困難になりつつあり、いわゆる“元素戦略”の観点からも触媒に画期的な高性能化をもたらす技術革新が求められている。そこで本研

究では、持続可能な社会構築の基盤となる高性能触媒の開発を行なっている。具体的には、金属元素が持つ触媒性能を極限まで引き出すことや、天然の高性能触媒である酵素と同様に、様々な機能を併せ持つ触媒デバイスの構築を目指して、サブナノ～ナノスケールで構造が制御された触媒、すなわち“ナノ構造触媒”の開発を検討している。

現在研究開発中の新規ナノ構造触媒は、高い耐熱性と機械的強度を有し、ナノスケールで構造制御された無機酸化物多孔体を担体とし、これに分子構造や原子配列が制御された触媒活性点を構築したものである。本共同研究では、2つの研究グループが保有する技術的長所の融合により新規ナノ構造触媒の開発を目指している。内藤、吉田の研究グループはエネルギーや環境保全に関わる触媒の開発実績があり、無機酸化物多孔体の構造制御とこれを活用した触媒高性能化に関するノウハウを有している⁽¹⁾。一方引地、中澤の研究グループは、酵素の触媒活性点に倣った金属錯体触媒の開発に携わっており、精密分子設計の手法を駆使した触媒活性点構造の制御についての研究実績を有する⁽²⁾。これらのバックグラウンドに基づき資源・エネルギー・環境問題の解決に資する新規触媒を開発することが本共同研究の骨子である。

2. 触媒担体としての多孔体シリカゲル

固体触媒は、気相や液相中に存在する反応物に対して、固相に存在する触媒が作用することで化学反応が進行する不均一系反応に供される。すなわち固体触媒において、触媒機能を司る活性点は相界面に位置することから、界

*教授 物質生命化学科

Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

**特別助教 物質生命化学科

Assistant Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

面である担体表面の構造は触媒特性の支配因子となる。触媒が反応物と同一相に存在する均一系反応に比べ、不均一反応では触媒と反応物の衝突頻度が低くなってしまふ。そのため固体触媒の担体としては単位体積あるいは単位質量あたりの表面積が大きい方が望ましい。ところで担体に微細孔が多く存在する場合、表面積は大きくなるが、分子レベルで見るとその表面構造は粗いものとなっている。このような場合、反応物がアクセスできない微細孔内部に形成された触媒活性点は機能しないため、相対的に有効な触媒活性点が減少してしまう。また担体表面に金属錯体触媒活性点を固定した、いわゆる固定化錯体触媒では、触媒活性点同士の間隔が狭まることで会合状態が生じ、反応性が変化してしまうことも懸念される。さらに有機高分子やミセル膜等の柔軟な構造を持つ担体を用いると、触媒調製や反応時に溶液中に浸すことで膨潤などによって担体自身が流動性を持ち、結果として触媒活性点構造が変化してしまうことが考えられる。従って本研究では剛直な構造を持ち、表面積も大きくかつ化学修飾が容易に行える平滑な表面構造を有する無機酸化物を担体とすることとした。このような特性を備えるものとして、メソ多孔性シリカゲルの一種であるSBA-15⁹⁾が挙げられる。これはハニカム様の規則的な細孔構造を有し、大表面積(～1000 m²/g)および細孔直径(約5～10 nm)は孔内への比較的容易な物質拡散を保障する。さらに厚い細孔壁(約5 nm)は十分な機械的および化学的強度を有している。

そこで我々はまずこのメソ多孔性シリカ担体の有用性について検証することとした。特に担体表面の構造(morphology)と触媒特性の相関を明らかにするため、大孔径かつ孔規則性の高いSBA-15と、様々なサイズの細孔が混在する市販の多孔性アモルファスシリカゲル(SiO₂)を担体とした鉄錯体触媒を新たに開発し、その構造および触媒活性を比較した⁴⁾。図1のようにシリカ担

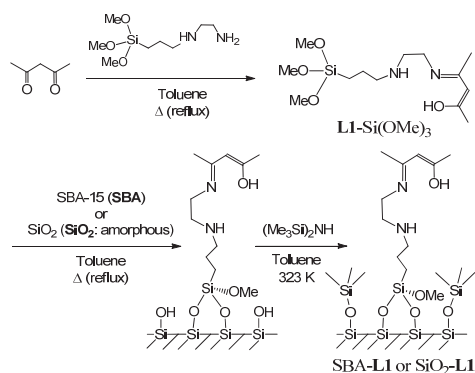


図1. SBA-L1 および SiO₂-L1 の調製

体表面へ連結可能なシラノールエステル部位を有するANO型3座キレートであるβ-ケチミンナト配位子L1を合成し、表面積がほぼ同程度(600～700 m²/g)の二種類のシリカ表面に対して担持密度がほぼ等しくなるよう(0.08～0.09 molecule/nm²)に固定した(SBA-L1, SiO₂-L1)。なお担体表面に残留する水酸基(シラノール基と称されるSi-OH部位)は、固定した配位子に対する吸着能および金属イオンに対する配位能を有するために、均一な触媒活性点の構築を妨げる要素となりえる。そこで配位子固定後にヘキサメチルジシラザン((Me₃Si)₂NH)を作用させることで、水酸基をトリメチルシリル(SiMe₃)エステルに変換し、吸着・配位能を減失させている。なおこのトリメチルシリル化処理の有無によって、担体表面の有機官能基の配置が変化してしまうことは既に報告されている^{6,9)}。こうして得られた配位子固定化担体に対して塩化鉄(III)を作用させることで固定化錯体触媒Fe/SBA-L1およびFe/SiO₂-L1に誘導し、金属と配位子の比率そして過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキセン酸化に対する活性を評価した。

ところで配位子の運動が制限されない溶液中において、L1は鉄イオンに対して2分子結合することで熱力学的に最も安定な構造体[Fe(L1)₂]が形成されるが、これは鉄イオン中心に酸化剤を活性化するための結合部位(配位座)を持たないため触媒活性を示さない。一方、調製した固定化錯体触媒における配位子対金属の比率は、Fe/SBA-L1では1:1であったのに対して、Fe/SiO₂-L1では鉄担持量が減少して約2:1となった。そして触媒活性(鉄原子1個あたりの触媒回転数)は、Fe/SBA-L1の8.3に対してFe/SiO₂-L1は5.2であった。これらの結果は次のように解釈できる。粗い表面を有しているために担持した配位子が近接しているFe/SiO₂-L1では、L1:Fe=2:1であることを考え併せると、溶液中と同様に配位飽和で触媒活性を持たない[Fe(L1)₂]種が形成されるものと考えられる。しかしFe/SiO₂-L1はFe/SBA-L1の6割程度の活性を有していたことより、すべての鉄が[Fe(L1)₂]の状態では担持されているのではなく、酸化剤結合部位を持つ触媒活性点[Fe(L1)]²⁺も形成されており、さらに微細孔内部に位置しているために鉄が配位していないL1も存在していることが考えられる。一方担体表面がより平滑なFe/SBA-L1では、固定されているL1の分散度が高いために実質的な活性点である[Fe(L1)]²⁺錯体が相対的に多く形成され、触媒活性が高かったことが考えられる(図2)。ところでFe/SBA-L1の触媒活性は、わずかな量(鉄とほぼ等量)の塩基を添加することにより向上するが、その活性は塩基の分子構造に依存していることも明らかに

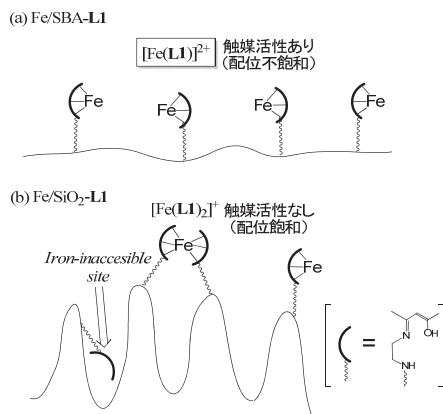
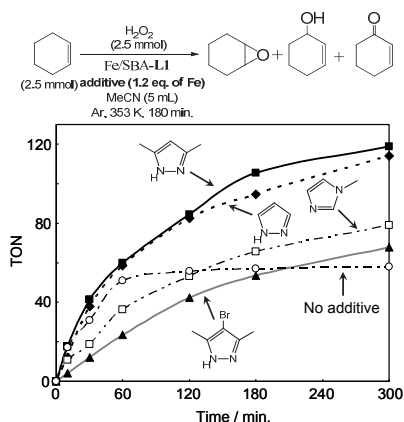
図2. Fe/SBA-L1 および Fe/SiO₂-L1 の推定構造

図3. 塩基添加時の Fe/SBA-L1 の触媒活性

なった(図3)。このことは、触媒活性点は添加した塩基や酸化剤である過酸化水素由来の HOO^- を結合する余地を残した構造(このような状態を“配位不飽和種”という)であり、先に示した $[\text{Fe}(\text{L1})_2]^{2+}$ が活性点であることを示唆している。

3. 担体表面の有機分子による化学修飾

上述のように、数値上は配位子固定密度がほぼ同じであるにもかかわらず、担体表面の構造(平滑さ)が異なることで、配位子同士の間隔が変化してしまうために担体表面に形成される錯体分子の構造が変化してしまうことが明らかになった。そしてこの結果は、平滑な表面構造を持つ SBA-15 を担体とした場合にも、配位子やその他の有機分子を固定する際には、その固定密度および分散状態を制御する必要があることを意味している。

シリカゲルを初めとする無機酸化物の表面に有機化合物を固定するには、無機酸化物担体表面に部分的に存在

する水酸基に酸性物質(X-H)やエステル化合物(X-OR)を作用させることで、水やアルコールの生成を伴って有機官能基 X を担体表面に固定する方法、いわゆる *post synthesis* 法が一般に広く用いられている。前節で述べた固定化錯体触媒もこの方法により調製している。この方法は簡便な操作で担体の化学修飾が可能であるという利点を有するが、担体表面の X の固定密度および分散状態の制御は容易ではない。これは担体表面の水酸基の量や分布はもちろんのこと、固定しようとするエステル化合物(X-OR)同士の縮合も起こりえること、さらには有機官能基 X の性質にも依存するためである。特に X 同士が水素結合等により分子間で相互作用しやすい場合には、高分散状態を維持したままでの固定は困難となる。しかしながら、本研究で導入しようとする官能基 X とは、更なる化学変換により高次機能化が図ることができるもの(配位子との連結が可能な反応性物質)や、そのもの自体が金属支持配位子となるもの、あるいは基質認識能や触媒機能を持つものであり、これらはルイスあるいはブレンステッド塩基性または酸性を有しているために本質的に分子間での相互作用を起こしやすい。このような X 同士による分子間相互作用を抑制するためには、X に適切な保護基を導入することが有効である。Jones らは SBA-15 にアルキルアミノ基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)を固定するにあたり、末端アミノ基部位を立体的にかさ高いトリチル基($-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)で保護した状態で固定し、その後脱保護を行うことにより、有機アミノ基同士が高分散状態で固定されていることを報告している⁶⁾。なお導入する保護基がさほど立体的にかさ高くないフェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$)の場合には、保護基を導入せずに固定した場合よりアルキルアミノ基の固定量は減少するものの、固定されているアミノ基同士は接近していることも同時に報告されている。すなわち、保護基についても適切な分子設計を行う必要がある。

そこで近年 *post synthesis* 法に替わるものとして、*one-pot synthesis* 法による化学修飾メソ多孔性シリカの合成が行なわれるようになってきた。これはメソ多孔性シリカゲルが、“孔”の起源である鑄型剤の表面で、“シリカ源”となるテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OEt})_4$)の加水分解・脱水縮合を行うことで二酸化ケイ素(SiO_2)の“壁”を形成させた後に鑄型を除去するというプロセスにより調製されていることに基づくものである。ここで鑄型剤として用いられるものはポリマーミセルである。そこで、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ に対し適量の有機官能基を含むトリアルコキシシラン($\text{XSi}(\text{OR})_3$)を混合したものを“シリカ源”とし、これをポリマーミセルの表面で加水分解・脱水縮合を行

うことで有機官能基 X を含むメソ多孔性シリカゲルが得られる。この one-pot synthesis 法では、X の導入量はシリカ源における $\text{XSi}(\text{OR})_3$ の仕込み比により制御できると考えられる。また $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と $\text{XSi}(\text{OR})_3$ が相分離することなく均質に混ざり合った状態でシリカ壁が構成されていく条件では、X の分布はランダムなものとなり、X の導入量が少ない低密度状態では分散度も高くなると考えられる。なお SBA-15 の調製に際しては鑄型剤として用いられるポリマーミセルとは、疎水性と親水性部位を併せ持つ高分子(ポリ(エチレンオキシド)とポリ(プロピレンオキシド)のブロック共重合体)が水中で疎水性部位を内側に向けた状態で集合した会合体となっているものである。従ってその表面に $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と $\text{XSi}(\text{OR})_3$ が集積した際、疎水性である有機官能基 X はポリマーミセルの内部に向かって配向しやすく、これを縮合してから鑄型であるポリマーミセルを除去することで、細孔内壁に X が固定された構造体が得られる。ここに示した one-pot synthesis 法により得られる化学修飾 SBA-15 のうち、アルキルアジド基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$) 修飾 SBA の調製法は、本共同研究のメンバーのうちの 1 名(中澤)が確立したものであり、実際にシリカ源における仕込み比に応じた X の導入量の制御が可能であることや、その固定状態においてランダムな配置が達成されていることも明らかにされている⁷⁾。

以上のような背景を踏まえ、本共同研究では post synthesis 法、one-pot synthesis 法の両手法により官能基導入量を制御した修飾メソ多孔性シリカ担体 SBA-X (X = NH_2 , N_3) を調製し、この修飾官能基 X を基点に高次機能化を施すことで、新規触媒を開発した。特に 2012 年度の研究では、生体内機能を模倣した触媒開発に取り組んだ。

3. 1. ポリペプチド修飾メソ多孔性シリカによる不斉ナノ空間反応場の構築と触媒特性の解明

α -アミノ酸はタンパク質の基本構成要素であるが、生体構成要素として重要な特性のひとつに対掌性(キラリティー)がある。タンパク質を構成するアミノ酸のうち、対掌性がないグリシンを除く 19 種類の必須アミノ酸では一方の対掌体(L 体)のみがタンパク質の構成要素となりえる。このためタンパク質からなる空間で進行する生体内反応では、多くの場合対掌性の識別が行なわれ、例

えば医薬品の場合では対掌体による生理活性の違いが生じる。従って高付加価値有用化学物質(ファインケミカルズ)の生産現場では、一方の対掌体のみを選択的に作り出す“不斉合成”に適用できる触媒、いわゆる“不斉触媒”による合成プロセスは今なお開発課題となっている。

現在既に実用に供されている不斉触媒は、均一系反応に適用される金属錯体触媒や有機分子触媒であるが、これを固体触媒化することができれば、触媒の回収や再利用性の向上により貴重な不斉源の有効利用につながる。そこで固体担体上への不斉分子触媒の固定化による不均一系不斉触媒の開発が試みられており、その固体担体の中でも特に注目されているのはメソ多孔性シリカである。これは、プロキラルな反応物(その化合物自体はキラリティーを持たないが、しかるべき反応により一段階でキラリティーを持つ化合物に変化する分子)の空間配置を制限することによって生成物の対掌体選択性が向上することが知られており⁸⁾、メソ多孔性シリカが有するナノスケールの細孔は三次元構造が規定された反応場空間を構築するのに適していると考えられるためである。そこで本研究では SBA-15 のメソ細孔をポリペプチドで修飾することによって三次元不斉反応場の構築を計画した。

3. 1. 1. 種々のポリペプチド修飾 SBA-15 の合成

メソポーラスシリカへのポリペプチドの導入は、細孔内をアミノ基で修飾した SBA-15 と活性化したアミノ酸である NCA を、脱水 THF またはピリジン中でリビング重合させることにより行った(図 4)。Jones らの報告⁹⁾に倣い、かさ高い保護基を有するアミノ基修飾剤を用いて細孔内のアミノ基固定密度を低下させることで、細孔内での長鎖ポリペプチド生成を期待した。NCA は、各種アミノ酸(フェニルグリシン(Phg)、プロリン(Pro)、アラニン(Ala))とトリホスゲンの反応により合成した。ペプチド修飾後の試料については N_2 物理吸着測定により表面積、細孔体積、細孔径を、また酸素雰囲気下での TG 測定と CHN 元素分析より細孔内に形成したポリペプチドの数平均重合度を測定した。

各種ポリペプチドで修飾した SBA-15 の N_2 吸着測定の結果を表 1 に示す。ペプチド導入前に比べて細孔径や細孔体積が減少したことから、SBA-15 の細孔内でポリペ

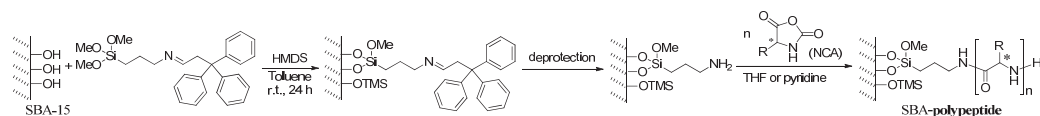


図 4. ポリペプチド修飾 SBA-15 の合成

ブチド鎖が伸長したことが明らかとなった。この際、SBA-15上に存在する重合開始剤のアミノ基量に対しモノマーであるNCAの添加量を調節することで細孔径や細孔体積を制御できた。立体的にかさ高いフェニルグリシン由来のNCAでは、M/A(NCAのモル数/アミノ基のモル数) = 60の時の数平均重合度が18、M/A = 30の時4となり、NCAの反応率が低く、数平均重合度も低かった。一方、分子サイズの小さいアラニン由来のNCAでは、M/A = 30の時のポリペプチド鎖長が29、M/A = 60の時40となり、高いNCA反応率とポリペプチド鎖の伸長が観測された。また、分子サイズが両者の中間であるプロリンでは、NCAの反応率及びポリペプチド鎖長は両者の中間の値となった。

表1. SBA-polypeptideのN₂物理吸着測定結果

	M/A ^a	表面積 /m ² g ⁻¹	細孔 体積 /cm ³ g ⁻¹	細孔 径 /nm	DP ^b
SBA	—	713	1.28	7.9	—
SBA-NH ₂	—	566	1.07	7.4	—
SBA-poly(Ala)	30	269	0.59	7.3	29
	60	243	0.46	6.0	40
SBA-poly(Pro)	30	294	0.61	7.5	22
	60	266	0.46	6.7	35
SBA-poly(Phg)	30	412	0.82	7.1	4
	60	303	0.53	6.1	18

^a M/A = NCAのモル数/アミノ基のモル数

^b DP = 数平均重合度

3. 1. 2. ポリペプチド修飾SBA-15を用いた不斉エポキシ化反応

調製したペプチド修飾SBA-15を用いた不斉反応の検討を行った。まず、ポリペプチド鎖末端のアミノ基に由来する塩基触媒能を期待して、様々な反応(シアノシリル化やクネーフェナーゲル反応、ニトロアルドール反応)を検討したが、いずれのポリペプチド修飾SBA-15もこれらの反応に活性を示さなかった。そこでポリペプチドが不斉誘導剤として機能することが知られているJulia-Collonaエポキシ化反応に注目した。この反応は、NaOH水溶液と有機溶媒の二相系で行われ、塩基性条件下で過酸化水素から生成するHOO⁻が電子不足のオレフィンへと求核付加することで進行する⁹⁾。しかし、ペプチド修飾メソポーラスシリカを二相系の反応に用いたところ、SBA-15のNaOH水溶液への溶解が起こり、反応は進行しなかった。そこで非水条件下で反応を行った。THF溶媒に、基質のカルコン、DBU、尿素-過酸化水素

付加体(UHP)、数平均重合度が約30の各ポリペプチド修飾SBA-15を加えて室温にて反応を行ったところ、SBA-15は溶解せず、いずれのポリペプチド修飾SBA-15を用いた時も90%以上の収率でエポキシカルコンが得られた。生成物の光学活性体過剰率(ee)を求めたところポリアラニン修飾SBA-15にて82%のeeが観測されたが、その他のポリペプチド修飾SBA-15ではラセミ体しか得られなかった(表2)。本反応ではポリペプチド鎖の α -ヘリックス構造が多点的な水素結合により基質とHOO⁻を固定し、これが不斉誘導につながるということが明らかとなっている¹⁰⁾。今回使用したポリペプチド中ではポリアラニンだけが α -ヘリックス構造を取りうることから、ポリアラニン修飾SBA-15のみが高いeeを示したと考えられる。なおメソポーラスシリカ細孔内へのリビング重合を用いたポリペプチド鎖の導入はすでに報告されているが¹¹⁾、実際にこれを用いた不斉反応を実現した例は本研究が初めてである¹²⁾。

表2. SBA-polypeptideを用いたJulia-Colonnaエポキシ化

Catalyst	Yield (%)	ee (%)
SBA-poly(Ala) ₃₀	94	82
SBA-poly(Pro) ₃₀	98	0
SBA-poly(phg) ₃₀	92	0
Poly(Ala) ₃₀	55	89
Without peptide	93	0

次に、ポリアラニン修飾SBA-15と固定化していないポリアラニンの触媒特性の比較を様々なペプチド鎖長のもので行った(表3)。ポリアラニン修飾SBA-15では、平均重合度10の時にeeが最高値の91%を示したのに対し、固定していないポリアラニン(溶液状態)では、平均重合度30の時にeeが最高値を示した。また、平均重合度が3の場合、SBA-15に固定化したものでは43%、固定していないものでは18%とSBA-15への固定化によりeeが大幅に向上した。なおアミノ基修飾SBA-15にペプチド固相合成法の手法で3残基のアラニンを縮合させたものを合成し、同様の条件で反応を行ったところ、eeはわずか4%にとどまった。ポリアラニンが安定な α -ヘリックス構造を形成するためには、10残基程度のペプチド鎖長が必要⁹⁾であることが知られており、3残基では鎖長不足のために α -ヘリックスが形成できずeeが大幅に低

表3. 各鎖長の修飾および未修飾ポリアラニンの反応

Catalyst	DP ^a	Yield / %	ee / %
SBA-poly(Ala)	3	63	43
	3 ^b	30	4
	10	91	91
	30	70	81
poly(Ala)	3	36	18
	10	30	80
	30	60	92

^aDP= 数平均重合度, ^b ペプチド固相合成法にて伸長したもの

下したと考えられる。よってポリアラニン修飾 SBA-15 や固定していないポリアラニンにおいて、平均重合度が3であってもある程度の ee が発現しているのは、重合法で合成しているために部分的に長鎖ポリペプチドが形成されているためであると推定した。また固定していないポリアラニンに比べてポリアラニン修飾 SBA-15 でより高い ee が観測されたことは、液相均一系での重合反応に比べ、SBA-15 に固定されているアミノ基を開始剤とした場合、細孔の入り口付近などのアクセス性が高いアミノ基上での重合反応が優先的に進行しやすく、結果としてアミノ基と NCA の仕込みモル比が低くても長鎖ポリペプチドの生成量が多いことが原因と考えられる。またポリアラニン修飾 SBA-15 では、鎖長が10の時最も高い ee が観測され、鎖長が30以上になると ee は低下した。これは、固定していないポリペプチドの場合とは異なる挙動である。本反応はペプチドが存在しない条件下で HOO と基質が反応し、ラセミ体を与える。したがって SBA-15 細孔内で長鎖のポリペプチド鎖が形成されると、HOO や基質のペプチドのアクセス性が低下し、HOO と基質の直接反応によるラセミ体の形成が併発するため、ee が低下したと考えられる。

3. 1. 3. ジペプチド修飾 SBA-15 の合成と触媒反応

次いで、アミノ酸が本来備える酸-塩基触媒機能を SBA-15 に付与することを目指して、プロリンとアスパ

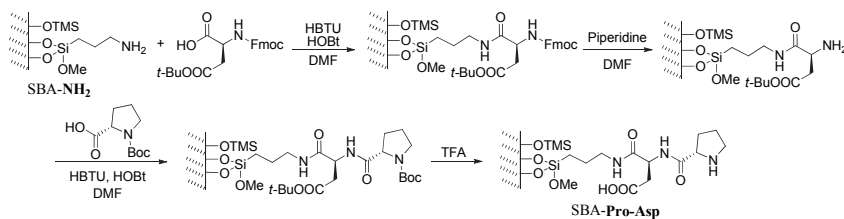


図5. ジペプチド修飾 SBA-15 の合成

ラギン酸からなるジペプチド H-Pro-Asp(OH)-OH で修飾した SBA-15 の合成と、その不斉触媒能を検討した。このジペプチドは分子内に1つのイミノ基と2つのカルボキシ基を有しており、カルボキシ基のうち1つを SBA-15 上への修飾に用いても、一対のイミノ基とカルボキシ基が残存する。このようなプロリン由来のイミノ基とカルボキシ基を持つオリゴペプチドは、プロリン同様にアルドール反応等に対する不斉有機分子触媒として機能することが知られている⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

SBA-Pro-Asp は、ペプチド固相合成法の手法を応用し、アミノ基修飾 SBA-15 のアミノ基に対し、ペプチド縮合剤を用いてアミノ酸を逐次的に縮合させることで合成した(図5)。得られた SBA-Pro-Asp のペプチド修飾量を CHN 元素分析により算出したところ、0.26 mmol/g であった。

合成した SBA-Pro-Asp を用いてベンズアルデヒドとアセトンのアルドール反応を行った(表4)。その結果 SBA-Pro-Asp において72時間で収率27% (ee 13%) で生成物が得られ、不斉触媒反応が進行した。固定化の影響を検証するため、アミノメチルポリスチレンレジンにジペプチドを修飾したものの(resin-Pro-Asp)、及び SBA-15 への固定化のためのリンカーを連結しているアスパラギン酸の側鎖のカルボキシ基をベンジルエステルとした H-Pro-Asp(OBn)-OH を用いて反応の比較を行った。resin-Pro-Asp は、SBA-Pro-Asp と同様にアルドールを与えたが、収率はおよそ半分に低下した。これらの固定化

表4. ジペプチド修飾 SBA-15 を触媒としたアルドール反応

Catalysts	Time / h	Yield / %	ee / %
SBA-Pro-Asp	72	27	13
Resin-Pro-Asp	72	14	15
H-Pro-Asp(OBn)-OH	72	46	54

担体を比較すると、アミノメチルポリスチレンレジン は表面積が極めて乏しいのに対し、アミノ基修飾 SBA-15 は $566 \text{ m}^2/\text{g}$ もの表面積を有することから、SBA-Pro-Asp の方が resin-Pro-Asp に比べ基質のジペプチドの接近が容易であったため高い活性を示したものと推測される。一方で、H-Pro-Asp(OBn)-OH を触媒とした均一系反応は、収率、ee 共に SBA-Pro-Asp の結果を上回っていた。これは SBA-Pro-Asp ではシリカとジペプチドのカルボキシ基との水素結合を介した相互作用や、固体表面に固定化されたことによってジペプチドのコンフォメーションが規制されることで ee の低下を招いたことが考えられる。詳細については現在検討中である。⁽¹⁵⁾

3. 2. アジド基修飾メソ多孔性シリカを用いた固定化錯体触媒

生体内における炭化水素への酸素添加反応は、主に鉄・銅などの遷移金属を活性中心とする酸素添加酵素により触媒されている。酵素の特異な反応特性は、アミノ酸やポルフィリンなどの補欠分子族によって精密に立体および電子の特性が制御された金属配位場(金属錯体)⁽¹⁶⁾と、その周囲を取り巻く三次元空間反応場によりもたらされる。三次元空間反応場は、基質認識能や電子伝達・雰囲気(親水性・疎水性)の制御といった反応促進や触媒安定化に関わる重要な因子である。すなわち配位子により形成される配位圏だけでなく、それを取り囲む周辺環境の構造や性質も考慮する必要があるが、これには規則的な三次元構造を有し、かつ化学修飾による親和性の制御や様々な機能の付与が可能な固体表面の活用が有効であると考えられる。また金属錯体触媒は溶液内での化学平衡や錯体分子間での不均化反応により失活してしまう場合があるが、これを防ぐには、固体表面への錯体分子の固定化が有効であると考えられる。特に液相中では不活性な配位飽和種が生成してしま

うような場合でも、配位子を固体表面に適当な間隔を保って固定できれば、活性な配位不飽和錯体が担体表面で形成され、しかもその間隔を制御することで錯体触媒活性点の構造制御(単核金属種と多核金属種の創り分け)も期待できる(図 6)。さらに固体の特性を活かして、同一担体上に機能の異なる金属錯体を固定化した触媒デバイスの構築も可能になると考えられる。以上の発想の下、本研究では錯体分子触媒の固定化錯体触媒への展開を検討した。

3. 2. 1. 固定化錯体触媒の設計

錯体触媒を担体に固定することで、その触媒活性や機能が大きく変化してしまうことがある。その要因の一部として金属支持配位子部の構造・性質と、担体への固定状態が挙げられ、その解決には、①配位子と担体が安定な共有結合により連結されることや、②触媒活性点となる金属上の配位不飽和座と担体表面が直接相互作用しないこと、といった条件を満たした上で、③配位子間を適切な間隔を保って固定し、孤立した錯体触媒活性点として機能させる必要があると考えた⁽¹⁷⁾。

そこで本研究では有機アジド基修飾メソ多孔性シリカゲル(SBA- N_3)⁽⁷⁾を担体とすることを計画した。アジド基はアルキン類との Huisgen[3+2]環化付加反応(クリック反応)により 1,2,3-トリアゾールに変換できる。よって金属支持配位子中に末端アルキン部位を導入できれば、SBA- N_3 の有機アジド基とのクリック反応によって担体上への共有結合を介した固定化が達成できる。ここで用いた SBA- N_3 は、テトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{OEt})_4$) に対して任意の量(ケイ素モル比, $x\%$; $x=0.5, 1.0, 2.0, 4.0$) の 3-アジドプロピルトリエトキシシラン($\text{N}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$) を添加したシラノールエステル混合物を、鑄型となるポリマーミセルの存在下で加水分解・脱水縮合することにより構築した SBA-15 類縁体である。この one-pot synthesis 法により調製した SBA- N_3 - x は、有機アジド基の修飾量が原料シラノールエステルの仕込み比 x により制御できるだけでなく、有機アジド基の分布がランダムであるという特徴を持つ⁽⁷⁾。

この SBA- N_3 - x に固定する配位子には、末端アルキン構造への誘導が容易なビス(ピリジルメチル)アミン構造を基本骨格とするものを用いた。これは、アルカン水酸化触媒として機能するニッケル錯体⁽¹⁸⁾の金属支持配位子トリス(ピリジルメチル)アミン(=TPA)のピリジル基の 1 個をプロパルギル基に置換したものである。また担体固定時にクリック反応により生成するトリアゾリル基は、配位子と担体をつなぐリンカーとしての機能を担うだけ

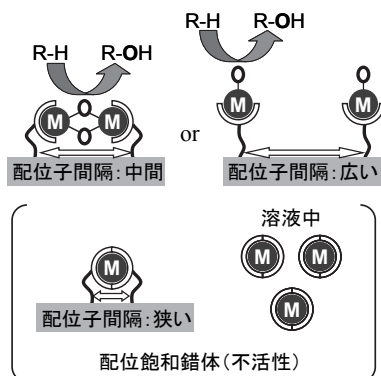


図 6. 配位子固定間隔に応じた錯体構造の制御

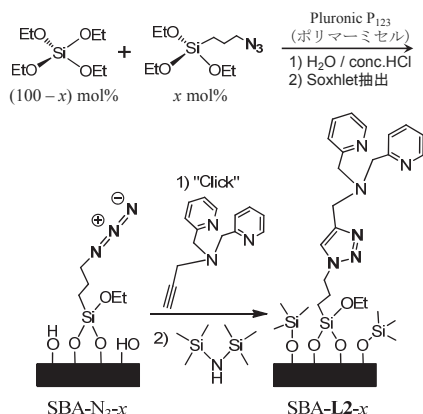


図7. one-pot synthesis 法による SBA-L2-x の調製

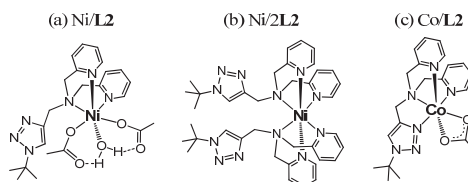
ではなく、状況によっては金属配位基となることも想定している。なお配位子固定後の担体にヘキサメチルジシラザン($(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$)を作用させることで、表面に残存している水酸基をトリメチルシリル基で不活性化させた SBA-L2-x へと誘導した(図7)。これにニッケル(II)あるいはコバルト(II)酢酸塩を作用させることにより、対応する固定化錯体触媒 M/SBA-L2-x とした⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。

3. 2. 2. 担体上の配位子固定密度と触媒特性の相関

調製した M/SBA-L2-x の配位子担持量は、SBA-N₃-x 調製時のアジド基仕込み比率 x に応じて単調に変化していたが、配位子担持量と金属イオン固定量の比は配位子担持量に応じて異なっていた(表5)。Ni/SBA-L2-x における配位子担持量とニッケルイオン固定量の比は、 $x = 0.5 \sim 2$ ではほぼ L2 : Ni = 1 : 1 であったのに対して $x = 4$ のものでは L2 : Ni = 2 : 1 に近くなった。また Co/SBA-L2-x では $x = 0.5$ では L2 : Co = 1 : 1 でニッケルの場合と同様であったが、 $x = 4$ では L2 : Co = 1.4 : 1 でニッケル触媒と比べて金属の比率が高かった(表5)。ところで SBA-N₃-x に替えて *tert*-ブチルアジド(*t*BuN₃)との反応により得た配位子 L2^{Bu}を用いて別途金属錯体を合成し、その構造解析を行なうことにより担体上に形成されている錯体種の構造について考察した。ニッケル錯体の場合、条件に応じて L2 : Ni = 1 : 1 である[Ni(L2^{Bu})(OAc)₂(OH₂)] (= Ni/L2^{Bu}; 図8(a))および L2 : Ni = 2 : 1 の組成からなる[Ni(L2^{Bu})₂](BF₄)₂ (= Ni/2L2^{Bu}; 図8(b))が得られたが、どちらの錯体においてもトリアゾリル基はニッケルに配位していないことが判明した⁽¹⁹⁾。一方コバルト錯体ではトリアゾリル基もコバルトイオンに結合して L2^{Bu} 配位子が四座キレートとして機能した[Co(L2^{Bu})(OAc)]⁺ (= Co/L2^{Bu}; 図8(c))が得られた⁽²⁰⁾。従って金属種により

表5. M/SBA-L2-x における配位子および金属固定量

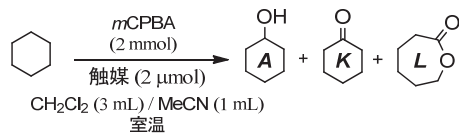
Catalyst	L2担持量 / mmol·g ⁻¹	M担持量 / mmol·g ⁻¹	L2 : M
Ni/SBA-L2-0.5	0.072	0.08	0.9 : 1
Ni/SBA-L2-1	0.13	0.14	0.9 : 1
Ni/SBA-L2-2	0.25	0.22	1.1 : 1
Ni/SBA-L2-4	0.33	0.19	1.7 : 1
Co/SBA-L2-0.5	0.080	0.080	1.0 : 1
Co/SBA-L2-4	0.32	0.23	1.4 : 1

図8. L2^{Bu}を配位子とする錯体の分子構造

L2の結合様式は異なっており、M/SBA-L2-x においても同様な錯体種が担体表面に形成されているものと推測した。

これらの触媒について、*m*CPBA を酸化剤とするシクロヘキサン酸化活性を比較することで、担体上の配位子固定密度が触媒活性に及ぼす影響を検討したところ、金属種により挙動が異なることが明らかになった(表6)。ニッケルを中心金属とした場合、Ni(ClO₄)₂等の単純な金属塩は触媒活性を示さないことが既に報告されており⁽²¹⁾、活性の発現には適切な配位子の存在が必須である。本研究で別途合成した錯体 Ni/L2^{Bu}を触媒とした液相均一系反応は速やかに進行し、反応開始から1時間後にシクロヘキサノールの生成量が金属あたりの触媒回転数(TON)に換算して約600回に達したところで反応が停止した。これは世界で最初に報告されたアルカン水酸化に活性を示すニッケル錯体触媒(TPAを配位子とするニッケル錯体)⁽¹⁸⁾と同等の反応性である。一方、固定化錯体触媒では反応速度は低下していたが、特筆すべきは配位子担持量に応じて活性が異なっていたことである。Ni/SBA-L2-x の場合、反応生成物におけるアルコール(A)とケトン(K)およびその酸化体であるラクトン(L)の比率は、配位子担持量によらず Ni/L2^{Bu}や TPA 錯体の場合と大きく変化していないことから、反応メカニズムは同一であると考えられる。したがって配位子固定量が少ない場合($x = 0.5, 1, 2$)には、Ni/L2^{Bu}と同様な孤立した錯体触媒活性点が構築されているために溶液中と同様な反応性を維持していたものの、配位子固定量が多い

表6. M/SBA-L2-xの触媒活性



触媒	反応時間 / h	TON		
		A	K	L
none	3	8	5	0
Ni(OAc) ₂	3	18	7	0
Ni/TPA	1	587	69	no data
Ni/L2 ^{Bu}	1	599	56	25
Ni/2L2 ^{Bu}	1	647	56	20
Ni/SBA-L2-0.5	3	534	17	34
Ni/SBA-L2-1	3	377	14	22
Ni/SBA-L2-2	3	261	10	11
Ni/SBA-L2-4	3	251	10	10
Co(OAc) ₂	0.5	368	80	7
Co/TPA	3	~600	no data	no data
Co/L2 ^{Bu}	2	604	98	14
Co/SBA-L2-0.5	3	577	138	6
Co/SBA-L2-4	3	745	80	25

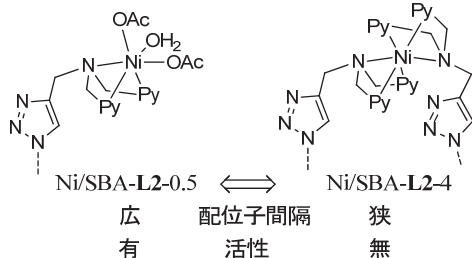


図9. Ni/SBA-L2-xの推定活性点構造

Ni/SBA-L2-4.0では、L2: Niが2:1に近いことから、担体表面には不活性な錯体種[Ni(L2)₂]²⁺が多く形成しているものと考えられる(図9)。ところでL2: Ni=2:1である錯体Ni/2L2^{Bu}は液相均一系反応においてNi/L2^{Bu}と全く同様な触媒活性を示したことから、溶液中では[Ni(L2^{Bu})₂]²⁺におけるL2^{Bu}は置換活性であると考えられる。しかしNi/SBA-L2-4.0ではL2が担体に固定されたことで運動性が低下して平衡状態が大きく変化したために、担体表面に形成された[Ni(L2)₂]²⁺は置換不活性であり触媒活性点とはなりえなかったものと推測される⁽¹⁹⁾。

一方、コバルトを中心金属とした場合には、ニッケル触媒とは挙動が異なった。まず大きな違いは単純なコバルト(II)塩が触媒活性を有することである⁽²¹⁾。均一系においてはコバルトイオンが配位子L2^{Bu}に保持されることにより、反応速度が顕著に低下するとともにアルコール生成物の選択性が向上した。そして固定化錯体

Co/SBA-L2-xにおいては、配位子担持量と触媒活性の相関が前述のニッケル触媒のそれとは逆の傾向を示した。興味深いことに、高担持量のもの(x=4)が生成物収量・アルコール選択性ともにCo/L2^{Bu}を触媒とする均一系反応よりも高かった。反応途中に触媒をろ過することにより除去した溶液では、溶出したコバルトイオンの作用により触媒反応が進行するものの、生成物に占めるアルコールの割合が減少していたことを考え併せると、担体上に高密度で存在する配位子L2がコバルトイオンの流出を抑制し、配位子L2に保持された錯体種として長時間活性を維持できた事が活性向上の要因と考えられる⁽²⁰⁾。

以上に示した担体上の配位子固定密度が触媒活性に及ぼす影響の相違は、一義的には金属種に応じて安定な錯体分子構造および配位平衡が異なるためと解釈できるが、液-固界面(不均一系)と溶液状態(均一系)では平衡挙動が異なることも触媒特性の支配因子となっているものと推察される。なお固定化錯体触媒の開発と並行して、ニッケル錯体触媒による有機過酸を酸化剤とする選択的アルカン水酸化反応の機構解明も試みており、ごく最近、触媒反応が錯体反応場において進行していることを示す証拠を得ることや、触媒反応過程で生成する中間体の検出に成功した⁽²²⁾⁽²³⁾。これらの成果は金属支持配位子の精密分子設計により位置および立体選択的なアルカン水酸化触媒が構築できる可能性を示すものであり、これと本研究の成果と組み合わせることでファインケミカルズの合成プロセスに適用可能な不斉固体酸化触媒の開発が期待できる。

4. 結言

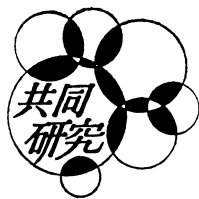
これまでの研究で、メソ多孔性シリカ担体のナノスケール細孔内部の有機官能基による化学修飾法を確立することに成功した。導入する官能基の種類や構造特性に応じて、予め調製した多孔性シリカとかさ高い官能基を有するシランカップリング剤の縮合によるpost synthesis法、あるいはシリカ調製時に所望の官能基を有するシランカップリング剤を所定の割合で導入するone-pot synthesis法により担体への官能基導入密度を制御した。導入した官能基末端を反応開始点とすることで、細孔内壁をポリペプチドで修飾した“不斉ナノ空間”を構築したところ、長鎖ポリペプチドの3次元構造に起因する基質認識能が発現して、立体選択的な酸化反応が進行することが明らかになったが、担体上でのポリペプチド鎖長の制御法を確立するには至っていない。また不斉触媒として機能するジペプチド修飾シリカの開発に成功したが、均一系有機分子触媒と同等の活性を得るには、多くの検討課題が

存在することも明らかになった。一方固定化錯体触媒については、担体への官能基導入密度に応じて、官能基末端に連結した金属錯体触媒の構造および触媒特性が変化することが明らかになり、適切な設計を行えば溶液中での触媒活性を損なうことなく、固体触媒へと展開することが可能であることが実証できた。これらの知見は様々な有機—無機ハイブリッド材料や種々のボトムアップ型ナノ構造機能材料を設計・構築する上で有益な知見となろう。

今後は本稿で紹介した、精密有機合成の環境調和型プロセスの構築に貢献しえる触媒の更なる高性能化を押し進めるとともに、これまでに得た“ナノ構造触媒”の設計・構築に関する知見をもとに、エネルギーや環境問題の解決に貢献しえる触媒の開発も行なっていく計画である。

参考文献

- (1) (a) T. Miyao, K. Minoshima, Y. Kurokawa, K. Shinohara, W. Shen, S. Naito, *Catal. Today*, **132**, 132 (2008); (b) W. Shen, K. Komatsubara, T. Hagiyama, A. Yoshida, S. Naito, *Chem. Commun.*, 6490 (2009); (c) W. Shen, K. Komatsubara, T. Saito, A. Yoshida, S. Naito, *Catal. Today*, **171**, 150 (2011); (d) W. Shen, Y. Nitta, A. Yoshida, S. Naito, *J. Catal.*, **280**, 161 (2011).
- (2) (a) S. Hikichi, H. Okuda, Y. Ohzu, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** (2009) 188; (b) S. Hikichi, C. Kobayashi, M. Yoshizawa, M. Akita, *Chem. Asian J.*, **5** (2010) 2086; (c) J. Nakazawa, H. Ogiwara, Y. Kashiwazaki, A. Ishii, N. Imamura, Y. Samejima, S. Hikichi, *Inorg. Chem.*, **50** (2011) 9933.
- (3) (a) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548; (b) D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12** (2000) 2448.
- (4) T. Akashi, J. Nakazawa, S. Hikichi, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **371** (2013) 42.
- (5) J. C. Hicks, R. Dabestani, A. C. Buchanan III, C. W. Jones, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 5022.
- (6) S. Hikichi, M. Kaneko, Y. Miyoshi, N. Mizuno, K. Fujita, M. Akita, *Top. Catal.*, **52** (2009) 845.
- (7) (a) J. Nakazawa, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 14360; J. Nakazawa, B. J. Smith, T. D. P. Stack, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 2750.
- (8) J. M. Thomas, R. Raja, *Acc. Chem. Res.*, **41** (2008), 708.
- (9) S. Juliá, J. Guixer, J. Masana, J. Rocas, S. Colonna, R. Annuziata, H. Molinari, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, (1982) 1317.
- (10) D. R. Kelly, E. Caroff, R. W. Flood, W. Heal, S. M. Roberts, *Chem. Comm.*, (2004) 2016.
- (11) J. D. Lunn, D. F. Shantz, *Chem. Mater.*, **21** (2009) 3638.
- (12) 佐藤 隆介, 吉田 暁弘, 内藤 周式, “種々のポリペプチド修飾メソポーラスシリカの合成と不斉触媒反応への応用”, 第108 触媒討論会, 1G22 (2011年9月).
- (13) B. List, R. A. Lemer, C. F. Barbas III, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000) 2395.
- (14) P. Krattiger, R. Kovasy, J. D. Revell, S. Ivan, H. Wennemers, *Org. Lett.*, **7** (2005) 1101.
- (15) 佐藤 隆介, 吉田 暁弘, 内藤 周式, “不均一系不斉触媒調製のためのメソポーラスシリカ細孔内へのペプチド導入法の開発”, 第111 触媒討論会, 2P58 (2013年3月).
- (16) (a) 引地 史郎, *固体物理*, **43** (2008) 733; (b) 引地 史郎, *触媒*, **46** (2004) 262.
- (17) 引地 史郎, 中澤 順, *触媒*, **52** (2010) 243.
- (18) (a) T. Nagataki, Y. Tachi and S. Itoh, *Chem. Commun.*, (2006) 4016; (b) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi and S. Itoh, *Dalton Trans.*, (2007) 1120.
- (19) J. Nakazawa, T. Hori, T. D. P. Stack, S. Hikichi, *Chem. Asian J.*, **8** (2013) 1191.
- (20) J. Nakazawa, A. Yata, T. Hori, T. D. P. Stack, Y. Naruta, S. Hikichi, *Chem. Lett.*, **42**(2013)1197.
- (21) W. Nam, J. Y. Ryu, I. Kim and C. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **43** (2002) 5487.
- (22) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 3346.
- (23) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 6010.



空気電池用電極触媒および

高分子電解質膜の開発

松本 太¹・田中 学²・南部 典稔³・岸岡 真也⁴

Development of Electrocatalyst and Polymer Electrolyte Membrane for Air-Battery

Futoshi MATSUMOTO · Manabu TANAKA · Noritoshi NANBU · Shin-ya KISHIOKA

1. 緒言

空気電池は、リチウム二次電池の負極と燃料電池の空気極を用いて電池を作ることにより、リチウム二次電池と燃料電池の長所を合わせ持つ電池 (Fig. 1) となっており、既存のリチウム二次電池の充放電容量の3倍以上の性能を有することから近年注目されている[1-4]。現在、空気電池は、補聴器用の1次電池として使われているが、二次電池としての市販品は無い、この理由は、空気極における充電・放電反応を低い過電圧で起こす安価な触媒材料を見いだせないことなどによる[5,6]。そこで本研究

では、空気電池の中でも空気極における触媒材料を高価な金属を用いなくても触媒能を発揮できる材料が多く検討できるように電解質をアルカリ性水溶液とし(水酸化物イオン伝導型)、負極にはZnのような金属負極を用いる空気電池の開発を目的として研究を行っている。この電池は理論電圧2.5V、充放電容量は860mAh/gであり、現在のリチウム二次電池の理論容量が274mAh/gであることを考えると3倍の容量を持つことになる。負極にリチウム金属を用いないため、電池の理論電圧はリチウム金属を使った場合に比べ1.7V程小さいが、リチウム金属による爆発の危険性がないことが大きな利点である。また、電解質膜として高分子膜を用いることにより発火・引火の危険性が従来のリチウム二次電池で用いられるような有機溶媒を用いる場合に比べて小さくなることも特徴である。このアルカリ水溶液を用いた空気電池の

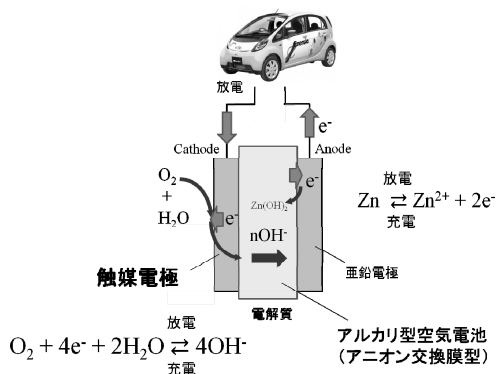


Fig. 1 アルカリ型空気電池の模式図

- 1: 准教授 神奈川大学工学部物質生命化学科
Associate Professor, Dept. of Material and Life Chemistry, Kanagawa University
- 2: 助教 首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用化学域
Assistant Professor, Dept. of Applied Chemistry, Tokyo Metropolitan University
- 3: 准教授 東京工芸大学工学部生命環境化学科
Associate Professor, Dept. of Life Science and Sustainable Chemistry, Tokyo Polytechnic University
- 4: 准教授 群馬大学教育学部理科教育講座
Associate Professor, Dept. of Chemistry Faculty of Education, Gunma University

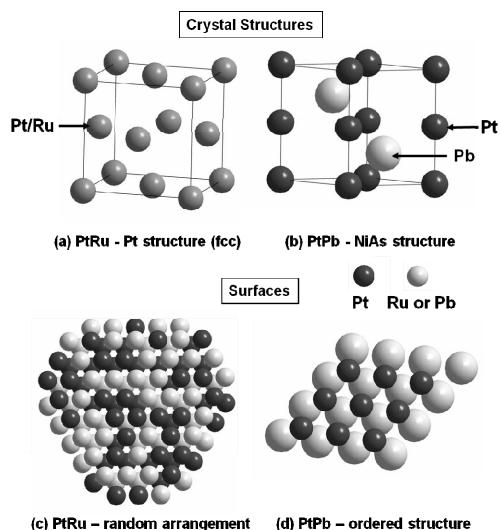


Fig. 2 Pt-Ru 合金とPtPb 金属間化合物の結晶構造と表面構造

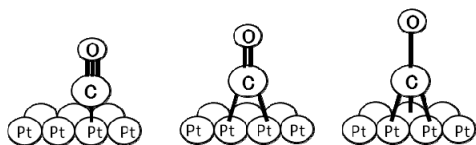


Fig. 3 白金電極上へのCOの吸着

実用化のためには多くの点において改良が必要であるが、本プロジェクトでは以下の三つの要素技術についての材料開発を目的に検討を行っている。

- (1) Pt などの高価な材料の使用量を極力少なくする触媒材料の開発
- (2) アニオン交換高分子電解質の開発：アニオン伝導性を 10^3 Scm^{-1} 程度を持ち、空気を取り入れる場合に二酸化炭素を同時に電池内に取り込まないようにガス分離膜機能を有する特性を持たせる。
- (3) 触媒上への酸素ガスの十分な供給、酸素還元生成物である水酸化物イオンの触媒表面から電解質膜までのスムーズな移動を実現する電極/触媒/電解質膜の三層界面の構築

本報では、要素技術(1), (2)について2012年度検討した結果について報告する。

2. 金属間化合物を用いた酸素還元触媒の開発

酸素還元触媒はPtが用いられているが、Ptを用いた場合においても、高い過電圧を生じるため発電効率が悪いなどの問題が残っている。我々はPtベースの金属間化合物を燃料極の電極触媒として適用することにより、触媒活性とその活性の安定性が大きく向上することを報告してきている [7-9]。金属間化合物は、結晶格子中において、2あるいは3種類の元素が規則正しく配列しており (Fig. 2)、規則正しく配列することにより、大きな安定化エネルギーが生じる。金属間化合物は、特定の元素の組み合わせで形成する。例えば、白金鉛 (PtPb) の場合の例を Fig. 2 (b) および (d) に示す。PtPb 金属間化合物では、Pt原子間の距離はPb原子が格子間に挿入されるために増加する。その結果、Pt原子間にまたがって吸着するタイプのCO吸着 (Fig. 3) は起こりづらく、CO被毒が軽減されると考えることができる。

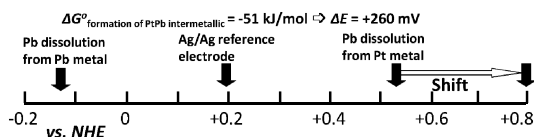


Fig. 4 Pbの溶解電位

また、結晶構造が金属間化合物を形成することによって安定化しているため、長時間の使用によって結晶構造が変化する問題にはほとんどない。電気化学的な観点から見てみると、Pbは酸性溶液中において、電気化学的に溶解しやすい金属であり、これまでPbを用いた化合物が触媒として考慮されてこなかったのは、この理由のためである。しかし、金属間化合物の生成による安定化の効果により、Pbが電気化学的に溶出する電位が大きく正電位側にシフトし、有機低分子の酸化反応が起こる電位範囲においてもPtPb触媒として安定に働くことができる。この点が金属間化合物を利用する利点として強く主張される点である (Fig. 4)。Pbは酸性溶液において、 $-0.13 \text{ V (vs. NHE)}$ 付近で溶解する。一方、Pt上に散りばめられたPb原子 (アドアトムPb) の場合はPtと強く相互作用するので、安定化し、溶解電位が正電位側にシフトし、その値は約 0.53 V である。さらに金属間化

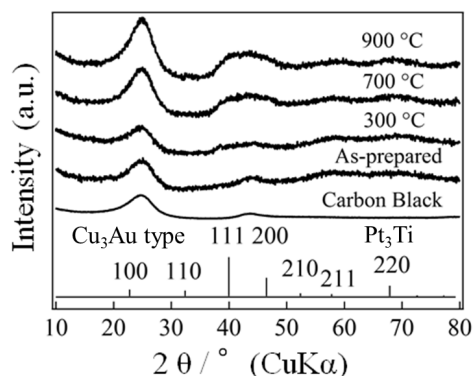
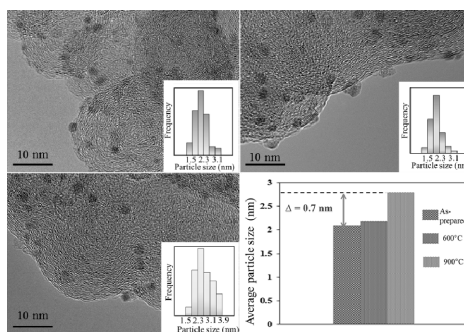


Fig. 5 合成した各種サンプルのX線回折図形

Fig. 6 合成した $\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{CB}$ (a) 及び 600°C (b), 900°C (c) でアニール処理した $\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{CB}$ サンプルのTEM像および粒子径分布。(d): 900°C でアニール処理した $\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{CB}$ サンプルの高倍率TEM像

化合物の形成による自由エネルギー変化は、約 -51 kJmol^{-1} であり、この安定化は $+0.26 \text{ V}$ の溶解電位のシフトに相当する。つまり金属間化合物中の Pb は約 0.8 V 付近まで溶解することがない。

本研究では、酸素極側の電極触媒（酸素還元(ORR)触媒）に着目し、触媒表面の結晶構造、電子状態を変化させることによって、酸素還元反応の触媒活性がどのように変化するかについて検討を行った。当該材料 ($\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{carbon black}(\text{CB}, \text{Vulcan-72R})$, PtPb/CB , PtPb/TiO_2 , Pt_3Nb) のナノ粒子(NPs)の合成は、すべて Schlenk line を用いて、室温、不活性雰囲気で行った。前駆体として PtCODCl , H_2PtCl_6 , $\text{Ti}(\text{THF})_2\text{Cl}_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ を用いた。さらに Pt_3Ti NPs においては、合成されたサンプルを異なった温度 ($300 \sim 900^\circ\text{C}$) でアニール処理を施すことにより、原子秩序性の異なった NPs を得た。電極触媒活性の評価は、直径 6 mm のグラッシーカーボン電極上に Nafion を用いて NPs/CB あるいは NPs/ TiO_2 を固定し、酸素飽和 $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中において、 200 rpm , 10 mVs^{-1} の条件を用いて回転電極ボルタメトリーを行った。

(1) Pt_3Ti -NPs の結晶構造と ORR 活性の関係

Fig. 5 に合成した Pt_3Ti および各温度でアニール処理したサンプルの XRD 測定結果を示す。 Pt_3Ti 金属間化合物が持つ Cu_3Au タイプの結晶系で計算される(111)面のピークが 40° においてアニール温度の上昇に伴い増加していることが観察された。これらの(111)面のピークは Pt と Ti が不規則に並んだ FCC タイプの結晶形においても観察されるが、 $700, 900^\circ\text{C}$ でアニールしたサンプルの高倍率 TEM 像(Fig. 6)から判断して、Pt と Ti が規則的に並んだ金属間化合物を形成していることを確認し、アニール温度の上昇に伴って FCC 構造から Cu_3Au 構造に変化していることがわかった。さらに、XPS のデータからもバルク材料として合成した Pt_3Ti と Pt_3Ti NPs の $3d$ 軌道のピーク値が一致したことから(Fig. 7), 900°C でアニールしたサンプルにおいて Pt_3Ti 金属間化合物が合成で

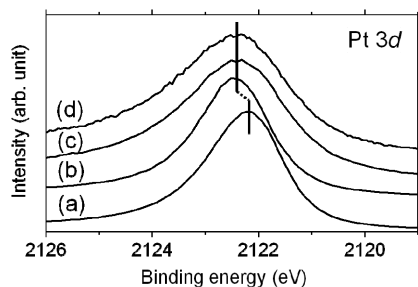


Fig. 7 Pt/CB(a), $\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{CB}$ (900°C でアニール処理)(b), Pt_3Ti 金属間化合物(バルク)(c)の $\text{Pt}(3d)$ に関する XPS 測定結果

きていることを確認した。また、すべてのサンプルにおいて Pt_3Ti NPs 径は変化せず、結晶化度合いのみが変化していることを粒子径分布から確認した。 Fig. 8 にこれ

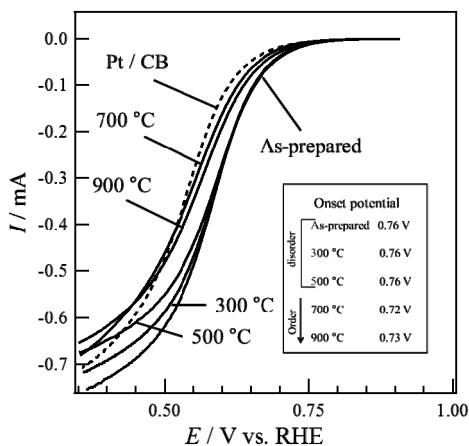


Fig. 8 Pt/CB, 合成した $\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{CB}$ 及び各温度で処理した $\text{Pt}_3\text{Ti}/\text{CB}$ の ORR 活性に関するボルタモグラム

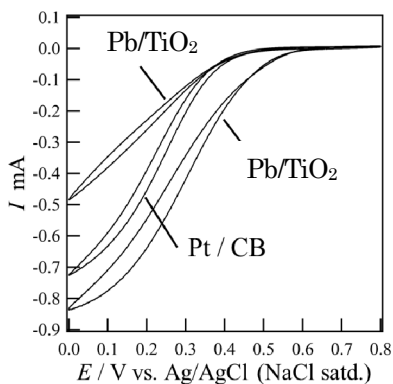


Fig. 9 Pt/CB, Pt/TiO_2 及び PtPb/TiO_2 の ORR 活性に関するボルタモグラム

らのサンプルの ORR 活性測定結果を示す。 ORR 活性はアニールを行わなかったサンプルが最も高く、結晶化の度合いが高くなると活性が低下する挙動が観察された。この理由は TEM 像から結晶化の度合いが大きくなるに従って、(111)と(001)面が NPs 表面に露出し、この面の触媒活性が低いことによると考察した。

(2) TiO_2 担持 PtPb -NPs の ORR 活性の向上と安定化

Fig.9 に Pt/TiO_2 , PtPb/TiO_2 の ORR に関するボルタモグラム, Fig.10 に Pt/CB , Pt/TiO_2 , PtPb/TiO_2 を用いて ORR 活性を測定した時の還元電流値が観察される電位(Onset

potential)の電位サイクルに対する変化を示す。PtPb/TiO₂を用いた ORR に関する Onset Potential が 0.66 V に観察されているが、Pt/TiO₂の場合には 0.49 V となっており、PtPb/TiO₂において ORR が促進されている結果が観察された(Fig. 9)。さらに電位サイクルを繰り返した場合、従来法の Pt/CB (Fig.10-a)は Onset Potential が大きく低下し、性能の劣化を示しているが、TiO₂を担持体に用いた場合

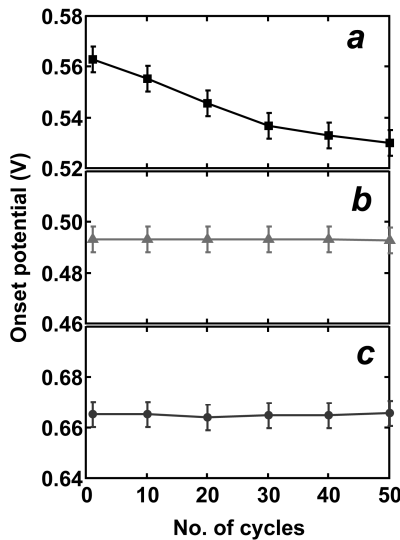


Fig. 10 Pt / CB (a), Pt / TiO₂(b)及び PtPb / TiO₂(c)におけるポテンシャルサイクルに伴う Onset Potential の変化

(Fig.10-b,c), Onset Potential の低下は観察されなかった。この現象を確認するために 50 サイクル後の NPs の形態観察を行ったところ、Pt/CB の場合、NPs が凝集していることが観察され、一方、Pt/TiO₂、PtPb/TiO₂ の場合は NPs の凝集は観察されず、TiO₂ が NPs の凝集を防ぐ効果を持っていることを見出すことができた。今後の方針として以下の 2 点について検討を行う。1) Pt₃Ti の結晶表面と ORR 活性の関係を明らかにする。2) NPs を担持する金属酸化物の種類を変え、金属酸化物と触媒特性の関係を明らかにする。

3. 金属酸化物を用いた Bifunctional 電極触媒の開発

空気電池は正極活性物質として空気中の酸素を用い、酸素分子を還元することによって発電を行うことから、Li 金属を負極に用いると従来のリチウム電池の 10 倍以上のエネルギー密度を示す新型電池として注目されている [10]。しかしながら、充放電に高い過電圧を要するうえに、発電効率も低いことがこの電池開発の大きな問題と

なっている。この問題を解決するためには 空気極における酸素の還元反応及びその逆反応の触媒を開発する必要がある。近年、MnO₂ を触媒として空気電池に組み込んだ時に、過電圧が低減されたという報告が注目を集めている [11,12]。そこで本研究では、 α -MnO₂ の一部を異種の金属で置換することで、触媒性能の更なる向上を図ることを目的とした。

α -MnO₂ は、Mn(CH₃COO)₂ 水溶液と KMnO₄ 水溶液を反応させて生じた沈殿をろ過・洗浄した後 350 °C で 10 h 焼成することで得た。金属ドーブ Mn 酸化物は Mn(CH₃COO)₂ 水溶液に異種金属の塩化物を加えた上で

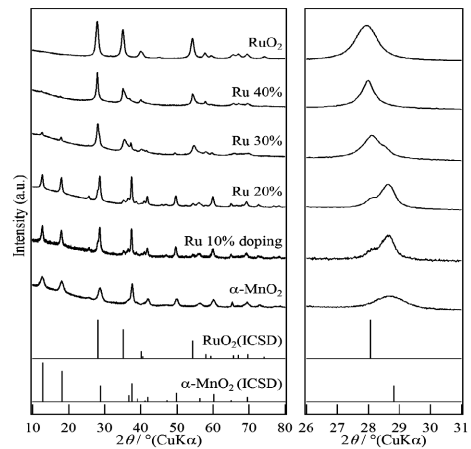


Fig. 11 合成した各種サンプルの X 線回折図形

KMnO₄ 水溶液と反応させた。続いて KOH 水溶液で中和し 6 h 攪拌した後、ろ過・洗浄を行って 350 °C で 10 h 焼成することにより合成した。RuO₂ は RuCl₃ を純水に溶かし、NaOH 水溶液を pH7~8 になるまで滴下し 110 °C で一晚乾燥後、500 °C で 5 h 焼成し合成した。合成した試料について XRD, SEM, BET を用いて物性評価を行った。また電気化学分析としてサイクリックボルタノメト

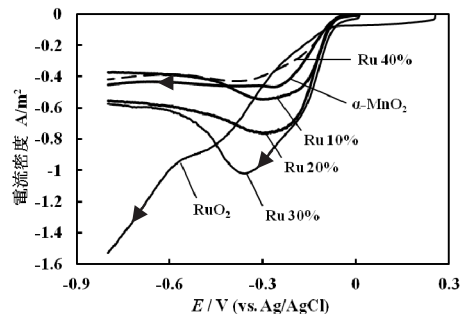


Fig. 12 合成した各種サンプルの酸素還元反応に関するボルタノグラム. 0.1 M KOH (O₂ 雰囲気下)

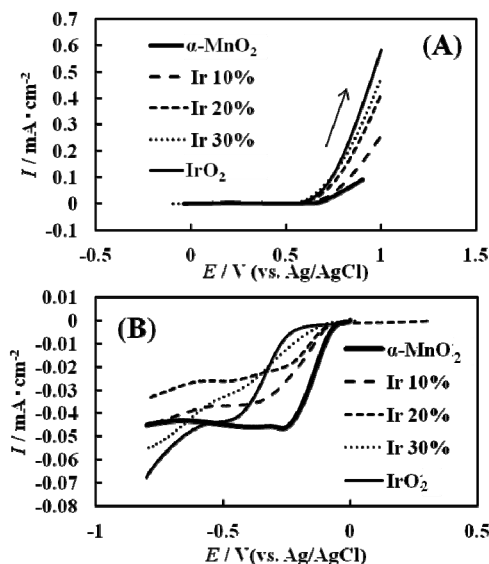


Fig. 13 合成した各種サンプルの OH イオンの酸化反応(A)および酸素還元反応(B)に関するボルタモグラム. 0.1 M KOH 水溶液(O₂飽和下).

リーを行った. 測定条件はアルカリ電解液中で掃引速度 10 mVsec⁻¹, 電極回転数 2000 rpm とした. 電流密度の計算には触媒粒子の BET 表面積測定結果を用いた.

Fig.11に合成した α -MnO₂, RuO₂及びRuドーブMn酸化物のX線回折図形を示す. RuドーブMn酸化物において α -MnO₂のピークとRuO₂のピークが混在していることから, 混合物の状態であると推測される. Fig.12に α -MnO₂, RuO₂及び

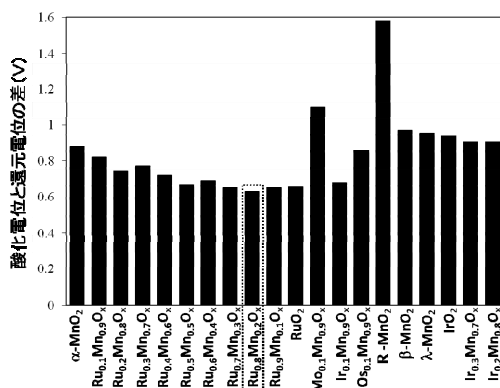


Fig. 14 合成した各種サンプルの OH イオンの酸化反応における電位および O₂還元反応における還元電位差(酸化反応:0.02 mAcm⁻²における電極電位, 還元反応:-0.02 mAcm⁻²における電極電位)

RuドーブMn酸化物の酸素還元反応におけるボルタモグラムを示す. この曲線においてRuを添加しない状態からRu30%になるまでピーク電流密度が上昇し, その後, 低下していることが観察された. 30%添加した際には0.3 Vにおいて α -MnO₂と比較して2倍の電流密度が得られるのを確認した. さらに, Fig. 13に遷移金属イオンをMn酸化物にドーブしたサンプルの触媒活性の評価結果のその他の例としてIrドーブMnO₂の結果を示す. 還元反応に対して有効な触媒は酸化反応の触媒性能が低いことがわかる. そこで, どのサンプルがBifunctional触媒として有効であるのかを評価するために, 一定電流値におけるOH⁻の酸化反応の電位とO₂の還元反応の電位の差を比較したものをFig. 14に示す. 円滑な充放電反応を実現するには酸化と還元電位差が小さいサンプルが望ましい触媒であると考えることができ, MnO₂誘導体のうち最も有望な金属酸化物はRu_{0.8}Mn_{0.2}O_xであることが明らかとなった.

4. アニオン交換高分子膜の合成と性能評価

アニオン交換高分子膜を空気電池に用いることにより, 以下の効果が期待される. 1) 発火・引火の危険性のある有機溶媒を使用する必要がなく, さらに電池の小型・軽量化にも寄与にする. 2) 多様な触媒材料の空気極への適用を可能とするアルカリ性水溶液の揮発を防ぎ, 電池の長期間利用を可能にする. 3) 空気極からの二酸化炭素の取り込みを抑制することで, アルカリ性水溶液中の電解質の析出, 特性劣化を低減することができる. 4) 空気極にアニオン伝導性アイオノマー(バインダー)を用いた際の親和性が向上する. 上記の利点を引き出すためにはアニオン交換高分子の精密な分子設計と実用に供しうる電解質膜の作製が不可欠である. しかしながら, アニオン交換高分子膜を空気電池に応用した例は限られており[12], その分子設計指針や優先すべき特性について, これまでほとんど研究されてきていない. 本研究では, 空気電池への応用を目指し, 各種アニオン伝導高分子を合成とその基礎物性(アニオン伝導性, 気体透過性など)を評価することを目的とする.

(1) アニオン交換高分子の合成

空気電池用アニオン交換高分子として, ①優れたアニオン伝導性(室温で 10⁻³ Scm⁻¹程度)を有し, ②二酸化炭素の透過性が低く, ③優れた熱的・機械的・化学的安定性を有する高分子を設計する必要がある. 本研究では, アルカリ燃料電池を研究してきた我々の従来の知見[13-15]を基に, アニオン交換基としてアニオン伝導性に優れた四級アンモニウム基および安定性に優れた四級イミダゾリウム基を選択, 主鎖骨格として高いガラス転移

点($T_g > 150^\circ\text{C}$)を有し、機械的、化学的安定性が高く、さらに膜形成能にも優れたポリ(アリーレンエーテル)骨格を選択した。代表的な合成スキームを Fig. 15 に示す。ポリ(アリーレンエーテル)はジオールモノマーとジフルオロモノマーの重縮合により合成した。ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による分子量測定の結果、重量平均分子量は約 20 万と、電解質膜として形成が容易な十分な分子量であった。クロロメチルメチルエーテル、塩化亜鉛を用いた高分子反応による前駆クロロメチル化ポリマーを経て、トリメチルアミンあるいはメチルイミダゾールと反応させることでアニオン交換基へと誘導した。適切な条件の選択により四級化反応は定量的に進行するため、クロロメチル基の導入量の制御がアニオン交換基の導入量を決める重要な要素である。クロロメチル化反応条件を最適化することで、反応時間に応じたクロロメチル基導入量の制御が可能となった(Fig. 16)。四級化反応の進行は、 ^1H NMR(Fig. 17)および FT-IR により確認し、副反応なく反応が進行し、目的のアニオン交換高分子が得られていることを明らかにした。クロロメチル化反応時間を 18 時間とした場合、高分子繰り返し単位当たり 0.91 個のクロロメチル基が導入され、四級化によって得られたアニオン交換高分子のイオン交換容量(Ion Exchange Capacity: IEC)は 1.89 meq/g となった。そのほか、イオン交換基の影響を検証するため、IEC 値の異なる一連の高分子や、四級イミダゾリウム基を有するアニオン交換高分子なども同様に合成した。

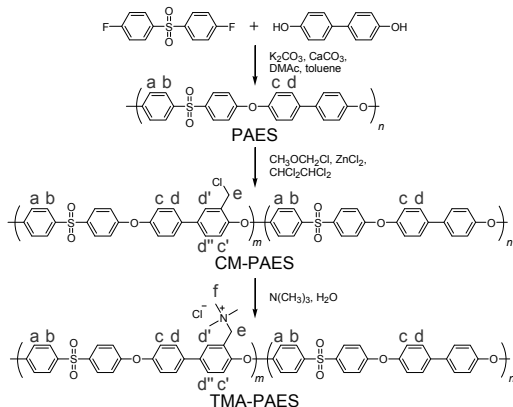


Fig. 15 アニオン交換高分子の合成スキームの一例(四級アンモニオ化ポリアリーレンエーテルスルホン TMA-PAES の合成)

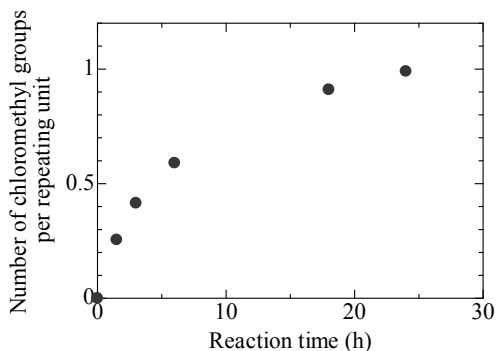


Fig. 16 クロロメチル化反応時間による高分子繰り返し単位当たりのクロロメチル基導入量の制御

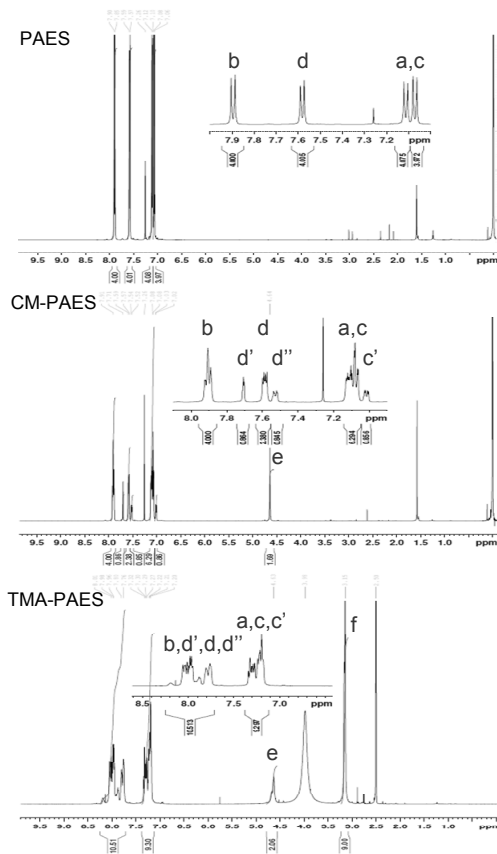


Fig. 17 四級アンモニオ化ポリアリーレンエーテルスルホン(TMA-PAES)およびその前駆体高分子の ^1H NMR スペクトル(各ピークは Fig. 15 の各プロトンに帰属)

(2) アニオン交換高分子膜の作製と電解質膜評価

電解質膜は溶媒キャスト法により作製した。溶媒揮発

条件(溶媒種, 温度, 乾燥時間等)を検討し, 緻密で強靱な膜を作製することに成功した. 得られた膜は淡黄色透明で, 膜厚は30-100 μmの範囲で制御可能であった.

電解質膜評価として最も重要なアニオン伝導度の測定結果を Fig. 18 に示す. 十分高い IEC 値を有するアニオン交換膜を作製したため, 室温付近でも $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ を超える優れたアニオン伝導性を示した. なお, 空気電池として作動する場合, 伝導するアニオン種は水酸化物イオンであるが, 水酸化物イオンは空気中の二酸化炭素と容易に置換し, 炭酸イオンあるいは炭酸水素イオンに置き換わりやすいため, 今回は塩化物イオン伝導度を測定した. 水酸化物イオンは塩化物イオンより数倍高いイオン移動度を有しており, 実際の空気電池利用環境(アルカリ水溶液に接触)下では, Fig.18の結果より2-3倍高いイオン伝導度を示すと予想される.

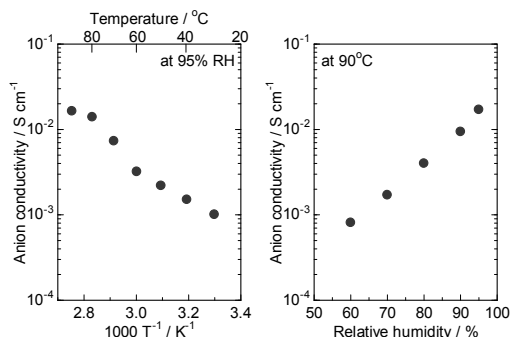


Fig. 18 TMA-PAES(IEC=1.89 meq/g)の塩化物イオン伝導度の温度依存性および湿度依存性

アニオン伝導性に加え, 気体のバリア性は空気電池における高分子膜に求められている重要な要素である. 気体のバリア性(気体透過係数)は差圧法により測定した. この手法は測定対象膜の両極に圧力差を生じさせ, 気体の透過量を経時的に測定することで, 高分子膜の透過係数 P を算出する手法である. また, 測定初期の気体の高分子膜への溶解挙動から, 気体の溶解度係数 S および拡散係数 D も別途算出可能である. Table 1 に TMA-PAES の酸素透過測定の結果を, 代表的な高分子電解質膜である Nafion の結果と共に示す. TMA-PAES 膜の透過係数 P は Nafion より 1 桁低く, 高い気体バリア性を有していることが明らかとなった. この原因は, 拡散係数 D が同様に 1 桁低いことから, Nafion と比較して TMA-PAES がより緻密なパッキング構造を有していると考えられる. 二酸化炭素や窒素などその他の気体に対しても同様に高いバリア性を有していることが明らかとなっており, ア

ニオン交換高分子膜を用いることで, 電池内部への二酸化炭素の侵入によるアルカリ電解液の析出は抑制できるものと期待される.

Table 1. TMA-PAES 膜および Nafion の酸素透過測定結果

	透過係数 P [cm ² (STP) / cm ² sec cmHg]	拡散係数 D [cm ² / sec]	溶解度係数 S [cm ³ (STP) / cm ³ cmHg]
TMA-PAES膜	3.0×10^{-11}	1.9×10^{-9}	1.6×10^{-2}
Nafion117	1.1×10^{-10}	4.6×10^{-8}	2.3×10^{-3}

(3) 空気極への適用を目指したアニオン交換高分子の分子設計と合成

アニオン交換高分子は空気極におけるバインダーとしての応用も期待される. アニオン交換高分子バインダーを用いることで, ①空気極におけるアニオン伝導経路の確保, ②電極反応を有効に行うための水保持能, ③生成した水によるフラッド(ガス拡散経路の阻害)の抑制などの効果が期待される. 空気極用の高分子バインダーはアニオン交換高分子膜とは異なる特性も要求されるため, 新たな分子設計が必要となる. 本研究では, それぞれ特徴の異なる以下の4種のアニオン交換高分子バインダーを設計, 合成した(¹H NMR, FT-IR, GPC, IEC 測定などにより目的物が得られていることを確認).

1) 高 IEC(2.25 meq/g)型 TMA-PAES

高いアニオン伝導性(5.35×10^{-2} @80°C, 95%RH)を有し, アルコール等に可溶(触媒層作製が容易)という利点がある. 一方, 含水による過度な膨潤(酸素ガス拡散を阻害)も懸念される.

2) 低 IEC(0.70 meq/g)型 TMA-PAES

含水による過度な膨潤が少ない(酸素ガス拡散に有利)という利点がある一方で, 低アニオン伝導性(1.27×10^{-3} @80°C, 95%RH), アルコール等に不溶(触媒層作製時に高沸点溶媒が不可欠)という問題点がある. しかし, 触媒被毒の懸念がほとんどないという利点も持ち合わせる.

3) イミダゾリウム置換 PAES(IM-PAES)

化学的安定性に優れる, 含水による過度な膨潤が少ない(酸素ガス拡散に有利)という利点がある一方, 比較的低いアニオン伝導性, アルコール不溶という欠点もある.

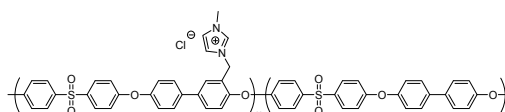


Fig. 19 IM-PAES の化学構造

4) 高自由体積型

Fig. 20の化学構造および分子シミュレーションから明らかなように、ピナフトールモノマーを使用することで高分子主鎖骨格に折れ曲がり構造を導入することができる。その結果、高い自由体積が得られ、酸素拡散に有利であると予想される。また、含フッ素構造により、高い撥水性を有しており、フラッドイングの抑制も期待される。しかし、水保持能に乏しく、条件によっては低アニオン伝導性となる。

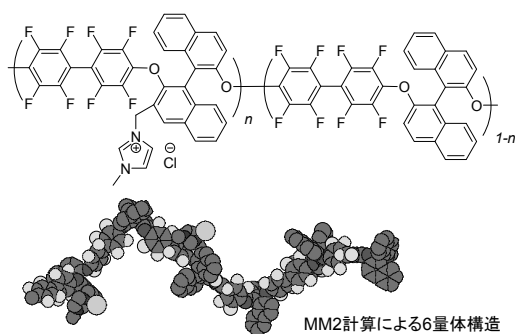


Fig. 20 高自由体積型アニオン交換高分子の化学構造と分子シミュレーションによる想定立体構造

これら新規アニオン交換高分子バインダーは、類似の研究がほとんどなく、上記バインダーの特性を明らかにするためにはその評価方法自体から検討する必要がある。今後、触媒との組み合わせによる電気化学的評価、電池セル作製による各種条件下での発電評価などにより、最適なバインダー構造が明らかになっていくものと期待される。

5. まとめ

本プロジェクトでは、(1) 安価な材料を用いた

Bifunctional 触媒材料の開発、(2) 二酸化炭素に対する選択性を有するアニオン交換高分子電解質の開発、(3) 開発された触媒、高分子電解質を用いた電極/触媒/電解質膜の三層界面の構築について検討を行っており、本年度は、電極触媒、高分子電解質膜の検討を行った。実用化にいたるには十分な性能が発揮できていないが、現在の空気電池の開発における問題点を十分に考慮した上での検討であり、今後、材料改善を行うことによって、アルカリ性の空気電池の実用レベルでの検討に入っていけると考える。本検討において開発された触媒、固体電解質膜は、アルカリ型の燃料電池においても適用可能であり、今後、燃料電池性能試験も同時に行っていく予定である。

参考文献

- (1) Y. Zhang, C. Wang, N. Wan, Z. Mao, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 400.
- (2) N.-L. Wu, W.-R. Liu, S.-J. Su, *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 1567.
- (3) S. D. Beattie, D. M. Manolescu, S. L. Blair, J. J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, *J. Power Sources*, 157(2006) 28.
- (4) N. Krstajić, S. Trasatti, *J. Electrochem. Soc.*, 142(1995) 2675.
- (5) K. C. Neyerlin, G. Bugosh, R. Forgie, Z. Liu, P. Strasser, *J. Electrochem. Soc.*, 156(2009) B363.
- (6) Govindachetty Saravanan et al., *Electrochim. Acta*, 99 (2013) 15.
- (7) Futoshi Matsumoto, *Electrochemistry*, 80 (2012), 132.
- (8) Hideki Abe et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 5452.
- (9) G. Girishkumar et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 2193.
- (10) T. Ogasawara et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 1390.
- (11) J. Read, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1190.
- (12) N. Fujiwara et al., *J. Power Sources*, 196 (2011) 808.
- (13) M. Tanaka et al., *Macromolecules*, 43, (2010) 2657.
- (14) M. Tanaka et al., *Polym. Chem.*, 2, (2011) 99.
- (15) M. Tanaka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, (2011) 10646.



カーボンナノチューブ内部の 1 次元的ナノ空間に閉じ込められた水の誘電物性

松田 和之*, 相澤 啓仁**, 真庭 豊***

Dielectric Properties of Water Confined Inside Pseudo-one-dimensional Nanoscopic Space of Carbon Nanotubes

Kazuyuki MATSUDA*, Hirohito AIZAWA**, Yutaka MANIWA***

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (SWNT: Single Walled Carbon Nanotubes) は、マイクロメートルオーダーの長さを持ち、直径はナノメートルオーダーという大きな縦横比を有する理想的な 1 次元構造をしている⁽¹⁾。SWNT の立体構造はグラフェンシートを丸めてつなぎ合わせた円筒構造である。図 1 にカーボンナノチューブの展開図とカイラルベクトル C_h を示す。カイラルベクトルは 2 次元六角格子の基本並進ベクトル a, b を用いて $C_h = na + mb$ (n, m は整数) と表され、係数の組 (n, m) をカイラル指数と呼ぶ。このようにグラフェンシートの巻き方により直径の異なる SWNT をつくり出すことができ、その構造により電子状態が変化して半導体型 SWNT や金属型 SWNT となる。通常、SWNT は数十から数百本が束になってバンドルと呼ばれる結晶を組んでいるため、このバンドルの隙間や SWNT 内部にさまざまな分子や原子を吸蔵することができる。このようなナノサイズの空間に吸蔵された物質はバルクでは見られない秩序構造や相転移挙動などを示すことが多数報告されている。

ナノ空間中で特異な振る舞いをする物質の 1 つに水がある。水は wet-dry 転移で知られているように、1 気圧では疎水性の ~1500 nm の狭い空間には浸入できない。しかし、ナノ空間である SWNT 中には SWNT 壁との相互

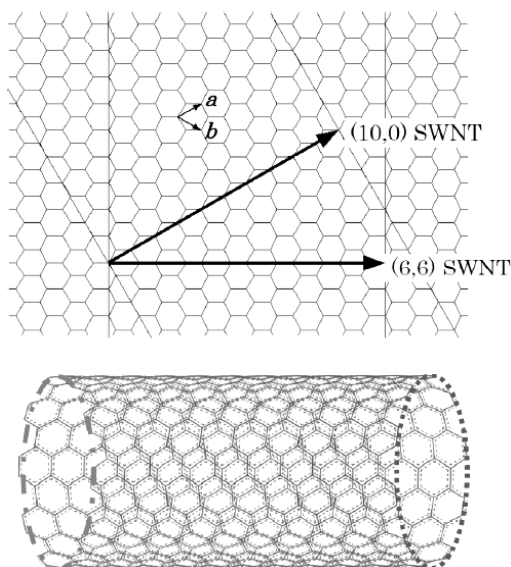


図 1. 単層カーボンナノチューブ (SWNT) の展開図 (上図). 矢印で示した 2 本のカイラルベクトルが円周となるようにグラフェンシートを円筒状に丸めると、それぞれカイラル指数 (10,0) と (6,6) の SWNT となる。カイラル指数 (10,10) の単層カーボンナノチューブ ((10,10) SWNT) の構造 (下図)。

作用によって多量の水を吸蔵することができる。実際に SWNT は疎水性であるにも関わらず多量の水をチューブ内部に吸蔵することが粉末 X 線回折 (XRD) 実験によって明らかにされている^{(2),(3)}。室温で SWNT を水にさらすことで容易に水を吸蔵させることが可能であるが、

*准教授 物理学教室

Associate Professor, Institute of Physics

**特別助教 物理学教室

Research associate, Institute of Physics

***教授 首都大学東京

Professor, Tokyo Metropolitan University

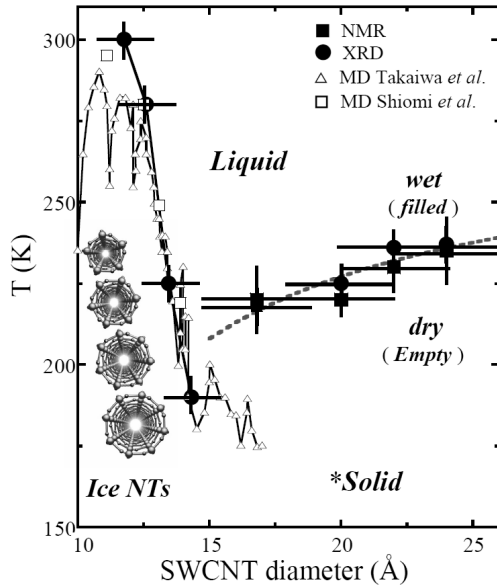


図 2. SWNT 内部の水のグローバル相図。■と●はそれぞれ NMR と XRD 実験により決定された相転移温度^{29,30}。また、点線はバルク水の液体-固体相転移温度からの外挿を示している。□と△は、それぞれ塩見らと高岩らによる計算機シミュレーションから得られた相転移温度^{7,8}。挿入図は、それぞれ 5, 6, 7, 8 員環 ice-NTs を軸方向から見た構造モデル。

室温より高温 (~330 K) では、液体気体相転移を起こし、内包されていた水がチューブの外へ放出される。

また、低温では内包水は液体固体相転移を起こし、アイスナノチューブ (Ice-NT) と呼ばれる秩序構造をとることが XRD 実験や古典分子動力学 (MD) 計算によって明らかにされている^{29,30}。図 2 にこれまでの研究で得られている SWNT 内包水のグローバル相図を示す⁶。Ice-NT は水素結合により 5 個から 8 個の水分子がリング状に配列し、そのリングを重ねたチューブ状の構造をしている。この n 個の水リングからなる Ice-NT を n 員環 Ice-NT と呼ぶ。例として図 3(a) に SWNT 内に形成した 5 員環 Ice-NT の構造を示す。一般に水の融点は狭い空間ほど下がることが知られているが、図 2 に示すように Ice-NT の融点 (T_m) は SWNT 直径が細いほど高くなる。図 3(c) に MD 計算にて得られた 5 員環 Ice-NT の構造を示す。この 5 員環 Ice-NT 構造は 5 本の水チェーンから構成されているとも見ることができる。図 3(c) に示す 5 員環 Ice-NT を上から見た図では、水素原子 (図の小さい白球) を上に向けたチェーン 3 本と酸素原子を上に向けたチェーン 2 本があることがわかる。

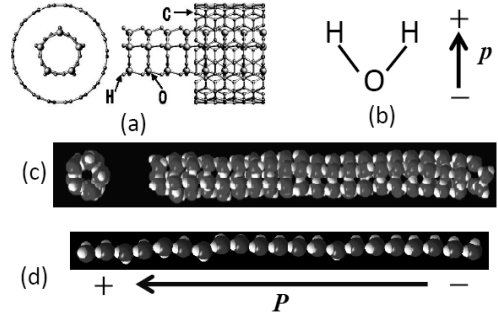


図 3. (a) 単層カーボンナノチューブ中に形成した 5 員環アイスナノチューブの構造モデル。

(b) 水分子の永久電気双極子モーメント p 。

(c) 分子動力学シミュレーションにより得られた 5 員環アイスナノチューブの構造。大きな球は酸素原子、小さな白球は水素原子を表わしている。

(d) アイスナノチューブを構成する水チェーンの構造とその電気双極子モーメント P 。

よく知られているように水分子は大きな永久電気双極子モーメント ($p \sim 6.2 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) を有する極性分子である。しかし、水はバルクの液体状態では自発分極は生じず、結晶性固体状態であっても 1 方向に水分子の方向が揃うことはなく自発分極は発生しない。一方、Ice-NT では図 3(d) に示す水チェーンを構成する水分子の配向によって自発分極を持つことが示唆される。すでに述べたように、図 3(c) では水素を上に向けたチェーンが 3 本、酸素を上に向けたチェーンが 2 本ある。すなわち、5 員環 Ice-NT は全体として水チェーン 1 本分の自発分極を持つフェリ強誘電体であると考えることができる。

一方、偶数員環である 6 員環 Ice-NT は水素原子を向けたチェーンと酸素を向けたチェーンが同数で安定構造となり、Ice-NT 全体としては電気双極子モーメントを持たない。しかし、個々のチェーンは分極を持つことから 6 員環 Ice-NT は反強誘電体であると予想される。

近年の電子機器の小型高性能化により、強誘電体不揮発メモリや積層コンデンサーなどのデバイス材料としての誘電体も微細化が進んでおり、このような微細化にもなう誘電特性の変化が重要な研究課題となっている。特に、従来の研究では誘電体材料のサイズが小さくなりすぎると、強誘電体相が消失することが報告されており、この微小限界サイズを明らかにすることは重要である。本稿では、MD シミュレーションによる SWNT 内包水の誘電特性予測と、Ice-NT の誘電特性測定に必要となる高純度の半導体型・金属型 SWNT の物性測定の結果について紹介する。

2. 古典分子動力学計算法

本稿では、まず古典分子動力学 (MD) 計算により調べた SWNT 内の水の誘電特性について紹介する。古典 MD 法では対象となる多数の原子や分子について運動方程式を数値的に解き、各時刻におけるその位置と運動量を決定する。各粒子に対しポテンシャル関数と初期状態 (初期配置, 初速度) を与えれば、この入力情報をもとに運動方程式を数値積分することにより系の運動の時間発展を求めることができる。

すなわち i 番目の粒子の運動方程式が

$$F_i = m_i \left(\frac{d^2 r_i}{dt^2} \right)$$

で与えられるとすると、シミュレーションの開始時間を t_0 として、以下の一連の手続きを繰り返すことにより系の運動の時間発展を求めている。

- (1) 時刻 $t=t_0$ における原子配置の下で各原子, 分子に働く力 F_i を計算する。
- (2) 求められた力に従い、各々の原子・分子について数値積分により運動方程式を解く。
- (3) 時刻 $t=t_0+dt$ における各原子の座標を求める。
- (4) $t_0+dt \rightarrow t_0$ と置き換えて (1) に戻る。

さらに、得られた結果を解析することにより、動径分布関数や拡散係数などの物理量を得ることができる。古典 MD 法は物質の静的・動的性質を評価・予測することを可能とする有力なシミュレーション技法の一つである。本研究では古典分子動力学シミュレーションソフトウェア、(株)富士通 Materials Explorer, Scigress を使用した。SWNT 内の最近接の C 原子-C 原子間の結合長は 1.42 Å とし、原子座標を固定して計算した。また、水分子には TIP3P モデルを用いた。TIP3P モデルでは、

- ・ O 原子-H 原子間

$$\text{結合長 } r_{\text{OH}} = 0.9572 \text{ \AA}$$

$$\text{結合角 } \angle \text{HOH} = 104.52^\circ$$

- ・ O 原子の電荷 : $-0.834e$ [C]
- ・ H 原子の電荷 : $+0.417e$ [C]

である。ここで e は電気素量 1.602×10^{-19} [C] である。

粒子に加わる力 F_i はポテンシャル関数で与えられる。

TIP3P モデルの水分子間相互作用ポテンシャルは、O 原子間に働く 12-6 Lennard Jones 型の相互作用ポテンシャルと、O 原子と H 原子に置かれた電荷間に働くクーロン相互作用ポテンシャル V_{Coulomb} の和で与えられる：

$$V_{\text{WW}} = 4\varepsilon_{\text{ww}} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\text{WW}}}{r_{\text{ww}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{WW}}}{r_{\text{ww}}} \right)^6 \right\} + V_{\text{Coulomb}}$$

ここで、 r_{ww} は O 原子間の距離、 ε_{ww} 、 σ_{ww} は Lennard Jones パラメータである。

SWNT は空間に固定したため、分子内振動や並進・回転の自由度はない。水分子と SWNT の C 原子との間の相互作用は 12-6 Lennard Jones 型ポテンシャル関数を用いて

$$V_{\text{CW}} = 4\varepsilon_{\text{CW}} \left\{ \left(\frac{\sigma_{\text{CW}}}{r_{\text{CW}}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\text{CW}}}{r_{\text{CW}}} \right)^6 \right\}$$

とした。ここで、 r_{CW} は SWNT 内の C 原子と水分子の O 原子との距離である。パラメータは以下に示す Lorentz-Berthelot 則を用いて算出した。

$$\varepsilon_{i,j} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j}$$

$$\sigma_{i,j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

C 原子の Lennard Jones パラメータは、

$$\varepsilon_{\text{CC}} = 28 \text{ K}, \quad \sigma_{\text{CC}} = 3.4 \text{ \AA},$$

TIP3P モデルの Lennard Jones パラメータは、

$$\varepsilon_{\text{ww}} = 76.6 \text{ K}, \quad \sigma_{\text{ww}} = 3.15061 \text{ \AA}$$

である。よって、Lorentz-Berthelot 則により C 原子 (SWNT) - O 原子 (TIP3P) 間相互作用の Lennard Jones パラメータは、

$$\varepsilon_{\text{C,W}} = 46.3 \text{ K}, \quad \sigma_{\text{C,W}} = 3.27531 \text{ \AA}$$

と求めた。

粒子数 N と基本セルの体積 V は一定とし、温度 T を制御する NVT アンサンブルを用いた。温度制御は速度スケールリング法で行った。速度スケールリング法では各原子のもつ運動エネルギーの総和が系の設定温度 T_{ex} と原子系の全自由度 g から得られる熱エネルギーに等しくなるように各原子の速度を一様にスケールする。スケール前の

原子の速度を v_i 、スケール後の原子の速度を \tilde{v}_i としたとき、

スケールリングの式は

$$\tilde{v}_i = \alpha v_i$$

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{1}{2} g k_B T_{\text{ex}} \right) / \left(\sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \right)}$$

で与えられる。

スケールリング操作はシミュレーションステップ 1 ステップごとに行った。また、時間積分には Gear 法 (予測子修正子法) を用いた。

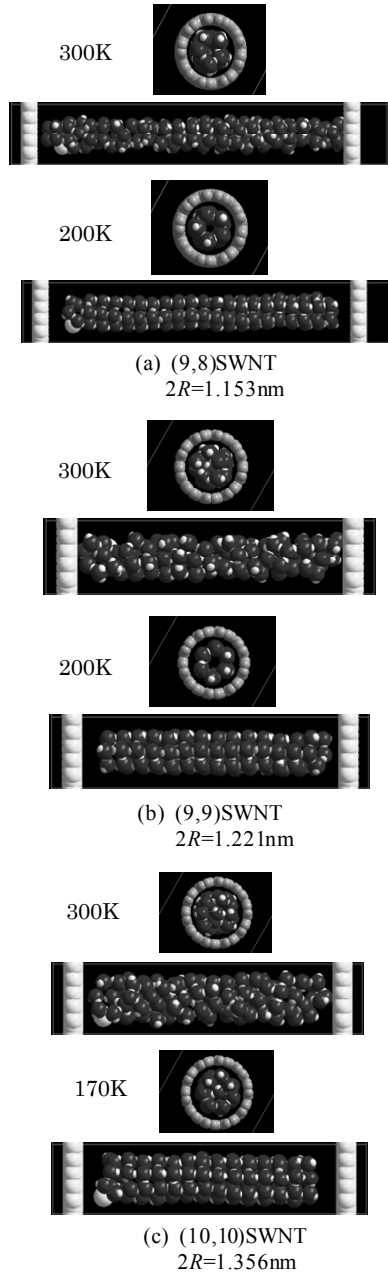


図4. 分子動力学シミュレーションで得られた(9,8), (9,9), (10,10) SWNTs内包水の構造. 上にはチューブ軸方向から見た図, 下には横から見た図(SWNTは表示していない)を示している. 高温 300 K では水は液体状態であるが, 低温でアイスナノチューブを形成しているのが見てとれる.

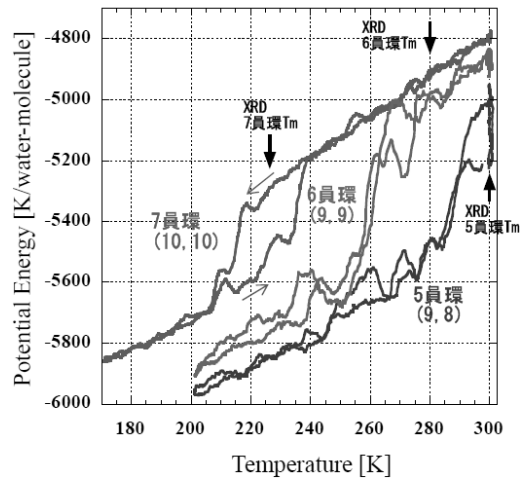


図5. 5, 6, 7員環アイスナノチューブ(Ice-NT)の生成溶解を示すポテンシャルエネルギーの温度依存性. 低温でIce-NTが生成するとポテンシャルエネルギーが急落する. ポテンシャルエネルギーの急落温度はX線回折実験の結果から決定されたそれぞれのIce-NTの融点 T_m とよく一致している.

3. ゼロ電場におけるアイスナノチューブの物性評価

ここではゼロ電場でのSWNT内に内包された水のMDシミュレーションの結果を紹介する.

3.1 ゼロ電場における水の構造

孤立したSWNTを考え, 水をSWNT内部に配置し, 3種類のカイラリティが異なるSWNTについてシミュレーションを行なった. SWNTの指数, 直径 $2R$, 内包した水分子数は以下の通りである.

- ・(9,8)SWNT: $2R=1.153$ nm, 104 個
- ・(9,9)SWNT: $2R=1.221$ nm, 83 個
- ・(10,10)SWNT: $2R=1.356$ nm, 98 個

SWNTの両端には相互作用の小さい原子を仮定し壁として固定し, この壁により高温や非熱平衡においてSWNT内から水が無制限に飛び去ってしまうことを防いだ. また, SWNT中に同様の仮想原子1個を配置し, 水クラスタ全体が並進運動や回転運動を行なうことを防いでいる. SWNTと壁は固定し水は剛体とした. クーロンおよびLennard Jonesポテンシャルのカットオフ距離を 20 \AA とし, 周期的境界条件は使用せず, またEwald法は用いていない. (9,8), (9,9), (10,10)SWNTsそれぞれの系の計算条件を表1に示す.

表 1. MD 計算の条件

カイラル指数	直径 [nm]	長さ [nm]	H ₂ O [個]	温度変化の速度[K/ns]
(9,8)	1.153	6.2	104	67
(9,9)	1.221	4.3	83	67
(10,10)	1.356	4.3	98	22

まず 300 K で 1 ns 保持した後、温度を表 1 に示した速度で冷却した。最低温に到達後、同じ速度で昇温過程を追跡した。積分きざみ幅は 1.0 fs とし、5 ps ごとに座標と速度を出力した。

300 K と各最低温度 (200 K または 170 K) での構造を図 4 に示す。図の 300 K の状態は十分時間 (~1 ns) が経過した後の状態であり、熱平衡状態に達している。300 K と最低温度の構造を比較すると、300 K では水は乱れた状態であるのに対し、低温では規則的に配列し Ice-NT を形成していることがわかる。すなわち 300 K では液体的状態であり、低温では水が結晶化している。この液体固体相転移は系全体のポテンシャルエネルギー (PE) の温度変化から明確に見ることができる。図 5 に温度と水分子 1 個当たりのポテンシャルエネルギーの関係を示した。3 種類の SWNT について、ポテンシャルエネルギーはある温度以下で急落し、液体から固体への相転移挙動に対応していると考えられる。急落を示す温度は XRD 実験によって決定された液体固体相転移温度に近い。

次に酸素と水素の座標から水 1 分子あたりのチューブ軸方向の電気双極子モーメント (P) を求めた (図 6)。ポテンシャルエネルギーが急落を示すオンセット温度を Ice-NT の融点 (T_m) と考えると、 T_m 以上では P がばらばらしているのに対し、 T_m 以下では P が一定の値をとっており、水分子が配向していることがわかる。また偶数員環は $P=0$ で安定しているのに対し、奇数員環は最低温で分極した状態にあり P は有限の一定値をとっている。

ポテンシャルエネルギーと電気双極子モーメントは (9,8)、(9,9) SWNTs では 75 ps ごとの平均をとり、(10,10) SWNT では 200 ps ごとの平均をとった。XRD 実験の結果と MD 計算の結果の比較を表 2 に示す。

表 2. MD 計算と XRD 実験により得られた T_m の比較

XRD 平均直径 [nm]	MD 直径 [nm]	環構造	XRD T_m [K]	MD T_m [K]
1.17	1.153	5 員環	300	290
1.26	1.221	6 員環	280	260
1.35	1.356	7 員環	225	220

XRD 実験では Ice-NT 由来の 1 次元的ブラッグピークが出現する温度、MD 計算ではポテンシャルエネルギーが落ち始める温度を T_m とした。以上のように、本 MD シミュレーションは XRD 実験で見出されている液体状態から Ice-NT への相転移を再現することに成功していることが確認できる。

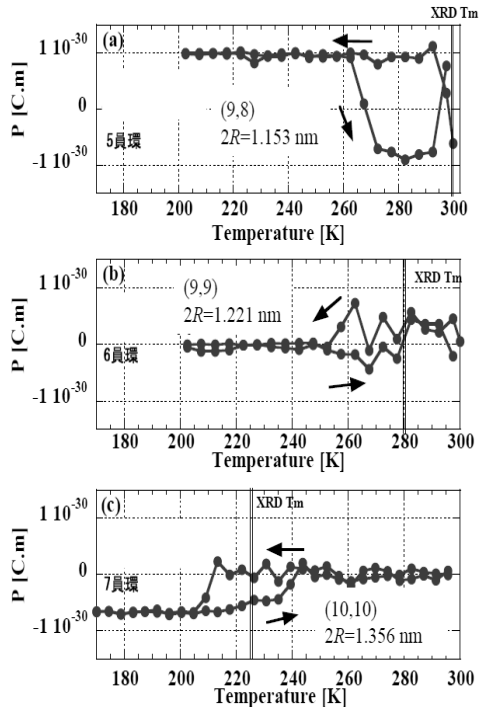


図 6. (9,8)、(9,9)、(10,10) SWNTs 内の水 1 分子あたりの電気双極子モーメント P の温度依存性。 P はチューブ軸方向成分として求めている。奇数員環の 5,7 員環アイスナノチューブ (Ice-NT) が形成される(9,8)、(10,10) SWNTs では低温で P は有限値となるが、偶数員環の 6 員環 Ice-NT が形成される(9,9) SWNT ではゼロとなる。

3.2 アイスナノチューブの安定性：ゆらぎ

SWNT 内部は 1 次元的ナノ空間である。このような 1 次元系では顕著なゆらぎを示すことが期待される。そこで 5 員環 Ice-NT についてその構造の時間的な安定性 (ゆらぎ) を調べた。(9,8) SWNT について、ポテンシャルエネルギーが急落し始める温度 (T_m) 以下の低温 100, 175, 200, 225, 250, 270, 290 K および、 T_m 以上の高温 310 K について一定時間保持して水の構造の時間変化を

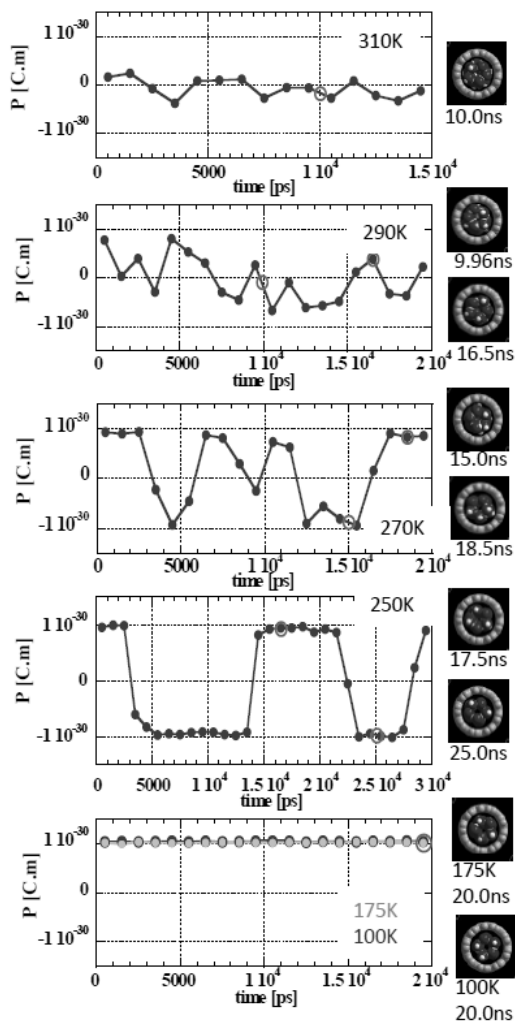


図7. 一定温度条件下での(9,8) SWNT 内の水1分子あたりの電気双極子モーメント P の時間変化。 P はチューブ軸方向成分として求めている。右図は各時間における、チューブ軸方向から見たSWNT中央部分の水の構造。高温310 Kでは内包水は液体状態にあるため、 P はゼロに近い値で揺らいている。

低温175 K以下では、5員環アイスナノチューブを構成する水チェーンの反転運動が凍結しているために P が有限の一定値となる。

追跡した。各温度における分子の初期配置は3-1に示したシミュレーションにより得られた構造を仮定している(図4)。計算結果を図7に示す。縦軸 P は水分子1個あたりの電気双極子モーメントの値であり、1.0 ns ごとの平均の値である。

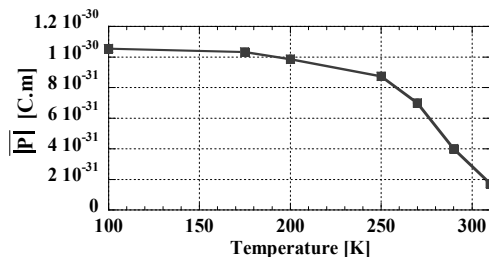


図8. 水1分子あたりの電気双極子モーメントの絶対値 $|P|$ の温度依存性。5員環アイスナノチューブ生成に伴い $|P|$ は増大し、低温175 K以下で飽和する。

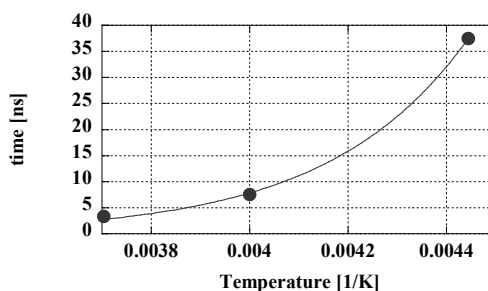


図9. 5員環アイスナノチューブを構成する水チェーンの反転時間の温度依存性。

T_m 以上の高温310 Kでは $P=0$ でゆらいていることから、水分子は配向しておらず、水が液体状態であることと矛盾しない。 T_m (~290 K) 以下では P のゆらぎが大きくなり水分子が配向し始めていることを示唆している。温度が低くなるにつれ、このゆらぎの振幅は大きくなっている。このとき SWNT 内包水の構造は部分的に Ice-NT を形成しているが時間的に安定していない。また Ice-NT を構成する水チェーンにも欠損やドメインが多く見られる。250 K 以下では P はある一定の値になるが、この温度領域では SWNT 内包水は安定した5員環 Ice-NT を形成しており水チェーンに欠損はほとんど見られない。

ここで P が正の一定値では z 軸プラス方向に3本の水チェーンの水素原子が向いた状態であり、負の一定値では3本がマイナス方向を向いた状態である。すなわち、250 K 以下の正負の反転は、Ice-NT を構成している水チェーン1本単位の反転である。図7から明らかのように、水チェーンが反転した直後であっても電気双極子モーメントの値は乱れていない。よって水チェーンは反転する際に Ice-NT を壊すことはない。また降温に伴い水チェーンの反転の時間は長くなり、175 K 以下では20 ns まで反転は起こっていない。

図8に電気双極子モーメントの絶対値 $|P|$ の温度依存性を示す。 $|P|$ は T_m 以下で増加し始め、250 K 付近から傾きが緩やかになり飽和する。

T_m 以下 (特に 250 K 以下) の $|P|$ の時間変化は、Ice-NT を形成する水チェーンの反転によることがわかった。図7から 温度 270, 250, 225 K の水チェーンが反転する平均的な時間 τ は以下のように見積もられる。

- 270 K: $\tau = 20/6 = 3.3$ ns
- 250 K: $\tau = 30/4 = 7.5$ ns
- 225 K: $\tau = 75/2 = 37.5$ ns

温度 T [K] と水チェーンの反転が起こる時間 τ [ns] との関係を図9に示す。この温度依存性に対し単純な熱活性化型を仮定すると、以下のように表わされる。

$$\tau \approx 5.88 \times 10^{-6} \times \exp\left(\frac{3525.6}{T}\right)$$

4. 電場中でのアイスナノチューブの物性評価

すでに述べたように、アイスナノチューブはそれを構成する水チェーンが電気双極子モーメントを有するため、奇数員環アイスナノチューブでは自発分極が生じることが明らかとなった。ここではアイスナノチューブに電場を印加した場合の分極過程についての MD 計算結果を紹介する。

4.1 アイスナノチューブの初期分極過程

(9,8), (9,9), (10,10) SWNTs 内の 5, 6, 7 員環 Ice-NTs の電場依存性を MD シミュレーションにより調べた。温度 100 K で一定にした状態で、電場をチューブ軸方向に印加し、ゼロからステップ状に印加電場を増加させた。自発分極の方向に対して正負の両方の向きについて計算している。このとき、印加電場を変化させた後、各電場で 500 ps 保持した。初期構造は 3-1 で得られた最低温の 5, 6, 7 員環 Ice-NTs 構造とした。システムサイズは表1に示してある。

5 員環と 7 員環 Ice-NTs での結果をそれぞれ図 10, 11 に示す。電気双極子モーメント P は各電場中で 500 ps 保持し、そのうちの 400 ps から 500 ps の時間平均をとった。図の下側にはチューブ軸方向から見た Ice-NT の構造も示している。図の Ice-NT 構造にある小さな白球は水素原子を表わしており、印加電場が大きくなるに従い Ice-NT 構造を保持したまま水チェーンが反転していることが見てとれる。

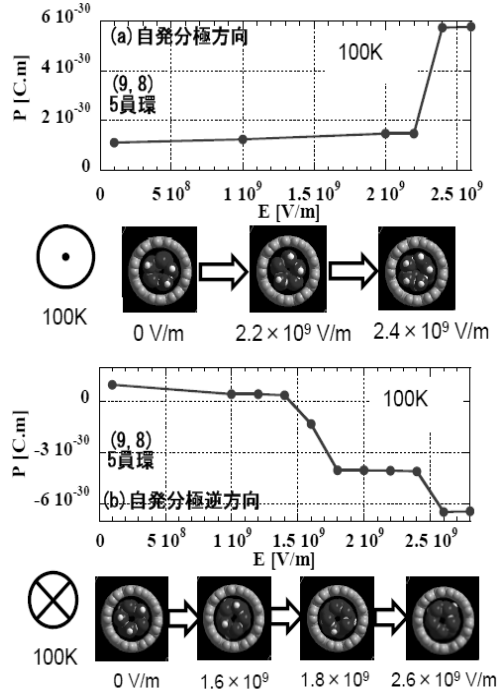


図10. 低温(100 K)での5員環アイスナノチューブの初期分極過程。下にはチューブ軸方向から見た、SWNT 中に生成したアイスナノチューブ構造と印加磁場の向きを示している。内包水分子の水素原子は小さな白球で表わしており、印加電場が大きくなるにつれ、水チェーンが反転する様子が見てとれる。

この水チェーンの反転と同時に電気双極子モーメント P がステップ状に変化している。すなわち水分子の永久双極子モーメントが電場方向に力を受け、水チェーン 1 本が反転している。偶数の 6 員環 Ice-NT についても奇数の 5, 7 員環 Ice-NTs と同様に P がステップ状に変化する結果を得ている。

4.2 5員環アイスナノチューブの分極履歴

5 員環 Ice-NT についてチューブ軸方向に電場を印加し、詳細な分極過程を調べた。初期構造は 4-1 と同様に 5 員環 Ice-NT 構造とし、各電場で 500 ps 保持し、温度 100, 175, 200, 225, 250 K について計算した。印加電場 $E=0$ V/m から z 軸方向に電場を強くしていき、5 本すべての水チェーンが揃ったところで、 z 軸の逆方向に電場を強くしていくという操作を繰り返し、分極履歴を観察した。また 320 K については液体状態の初期構造を用いて行った。

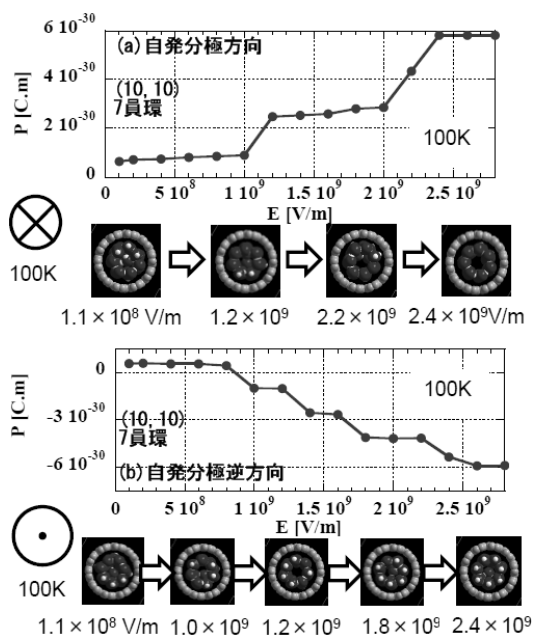


図11. 低温(100 K)での7員環アイスナノチューブの初期分極過程. 下にはチューブ軸方向から見た, SWNT 中に生成したアイスナノチューブ構造と印加磁場の向きを示している. 内包水分子の小さな白球は水素原子を表わしている.

図12に得られた分極ヒステリシスループを示す. ここでの双極子モーメント P は水1分子あたりの値で, 各電場中で500 ps 保持を行なったうちの400 ps から500 ps の平均をとっている. 225 K 以下の分極過程はステップ状の変化を示しており, 低温ほどそのステップがはっきりと見える. また175 K 以下では残留分極が大きく, 175 K では4.6本, 100 K では5本の水チェーンが揃った状態を保持している. これはIce-NTが低温で強誘電体となることを示している.

一方, 液体状態の320 K では常誘電性の振る舞いを示し, ヒステリシスは見られない. 図13に225 K 以下における分極ヒステリシスループを示す. 低温では全体として強誘電性のヒステリシスを持つことがわかる.

この強誘電性ヒステリシスに対応する印加電場方向(±軸正方向)を向いている水チェーン数の電場依存性を図14に示す. これら図13, 14から明らかなように, Ice-NTの分極ヒステリシスループに特有なステップ状の変化はIce-NTの分極が水チェーン1本単位の分極で起こっていることに起因している.

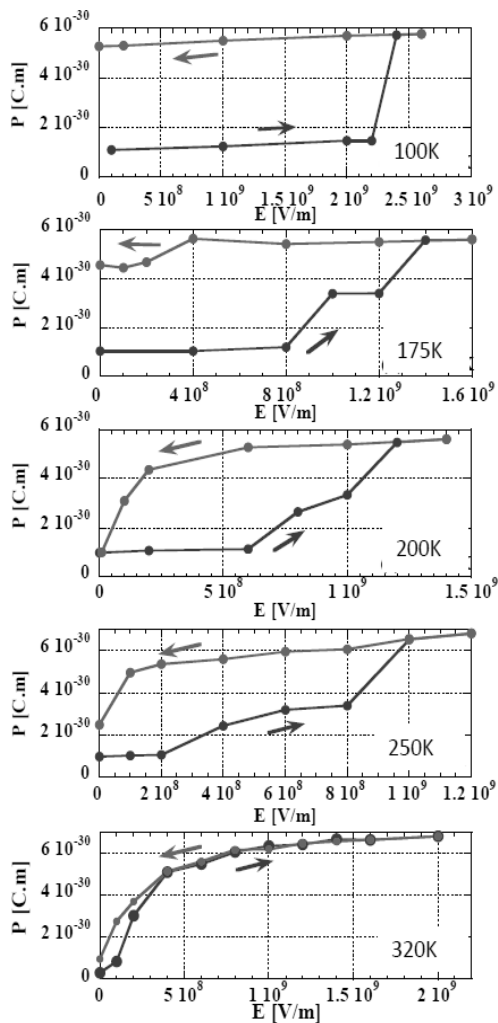


図12. 一定の温度で保持したときの(9,8) SWNT 内包水(5員環アイスナノチューブ)の分極過程.

4.3 5員環 Ice-NT の電場中の冷却

有限電場中での内包水の液体から Ice-NT への相転移挙動を明らかにするため, 電場中での(9,8) SWNT の内包水の冷却過程を MD 計算により調べた. 電場 E は SWNT 軸方向へ印加した. 350 K で1.5 ns 保持し, その後, 降温速度12.5 K/ns で200 K まで冷却した. 使用した系は3.1のシミュレーションで用いた(9,8) SWNT である.

350 K で1.5 ns 保持した後の構造と200 K の構造を図15に示す. ゼロ電場と同様に, 電場においても5員環 Ice-NT への転移が見られる. 水1分子あたりの電気双極子モーメント P の温度依存性を図16に示す.

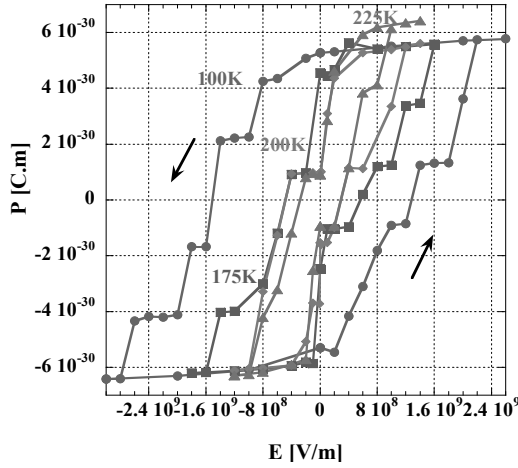


図13. 一定温度(●:100 K, ■:175 K, ◆:200 K, ▲:225 K)での5員環アイスナノチューブの分極ヒステリシスループ.

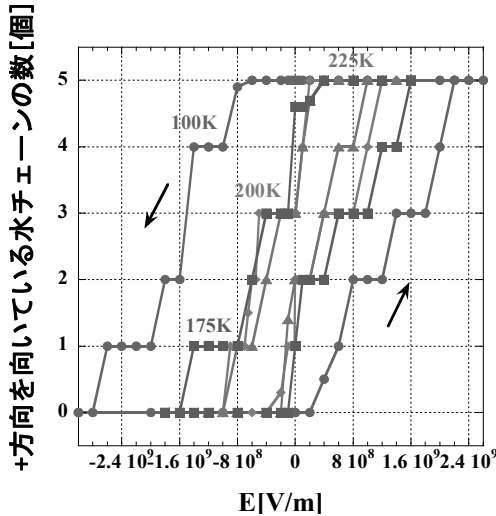
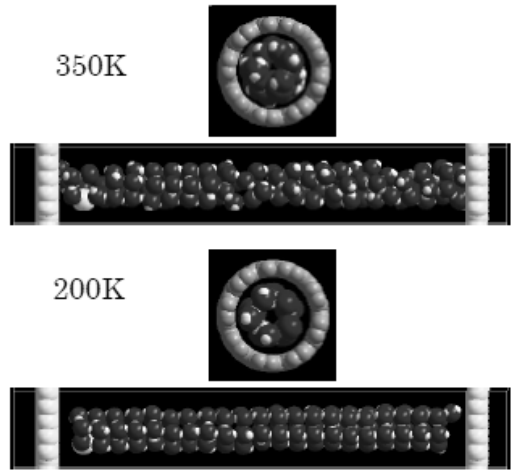
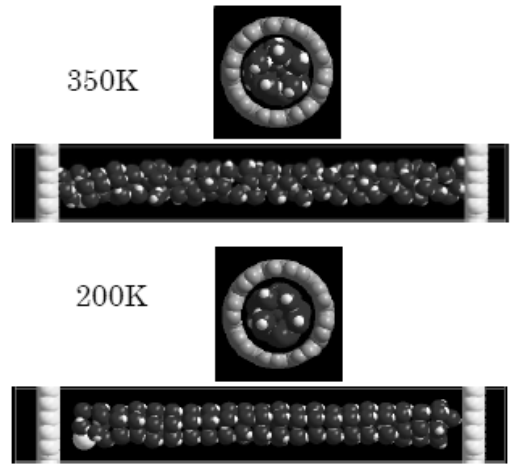


図14. 5員環アイスナノチューブ中の電場方向を向いた水チェーンの本数(●:100 K, ■:175 K, ◆:200 K, ▲:225 K).

なお、この値は400 ps ごとの平均値として求めている。各グラフの左の数字は最低温の200 Kで電場印加方向(+軸正方向)を向いている水チェーンの本数である。この温度依存性から300 ~ 280 Kあたりから水チェーンの向きが揃うことがわかり、この温度はゼロ電場での5員環Ice-NT転移温度 T_m にほぼ一致している。すなわち、転移温度 T_m は印加電場によらず一定である。



(a) $E=5.0 \times 10^7$ V/m



(b) $E=2.0 \times 10^8$ V/m

図15. 電場中での(9,8) SWNT 内包水の構造。上にはチューブ軸方向から見た図、下には横から見た図(SWNT は表示していない)を示している。電場を印加した場合でも、低温で5員環アイスナノチューブが生成しているのが見てとれる。

一方、図5と図17のポテンシャルエネルギー PE の温度依存性を比較すると、印加電場が大きくなるに従い転移温度 T_m 直下に見られる PE の急激な減少は見えにくくなっているのがわかる。この相転移挙動の冷却過程による変化を調べるために、同じ系を用いて300 Kで1 ns保持した後に降温速度50 K/nsで200 Kまで冷却する計算も行ったが同様の結果が得られた。

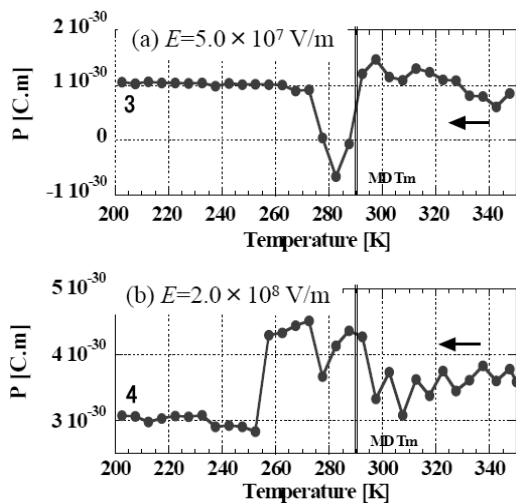


図16. 電場中での(9,8) SWNT内の水1分子あたりの電気双極子モーメント P の温度依存性。低温で5員環アイスナノチューブが形成されるため、 P は一定値となる。

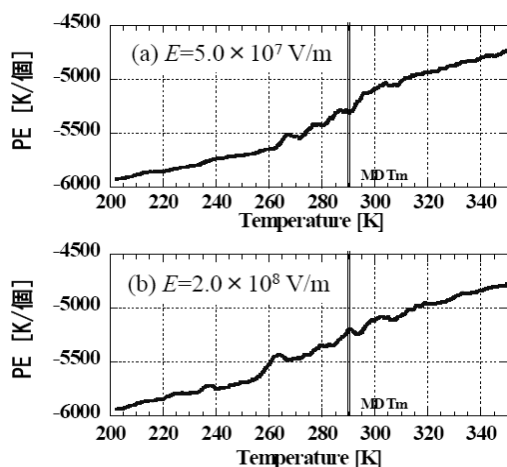


図17. 電場中での5員環アイスナノチューブの生成を示すポテンシャルエネルギーの温度依存性。

5. 半導体型・金属型カーボンナノチューブの物性

すでに述べたようなアイスナノチューブの強誘電特性を測定するには、高純度な半導体 SWNT 試料が必要である。しかし、一般に SWNT は半導体型と金属型が混在したバンドル試料として作製され、また金属触媒やアモルファス炭素等の不純物を含んでいる。そこで密度勾配遠心分離法により未精製 SWNT 試料から半導体型と金属型に分離した SWNT 試料を作製し、その物性評価を行った。

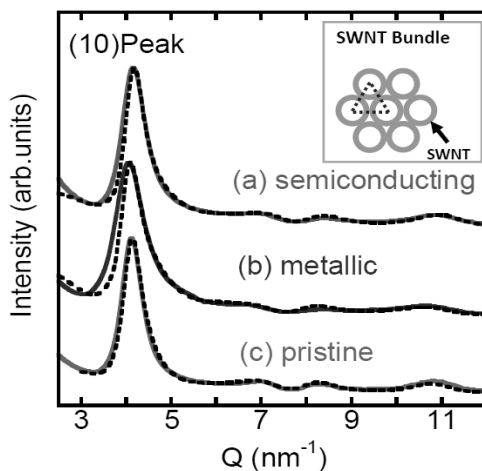


図18. (a) 半導体型、(b) 金属型、(c) 未分離 SWNT バンドル試料の粉末 X 線回折パターン。挿入図はチューブ軸方向から見た SWNT バンドル構造の三角格子⁹⁾。

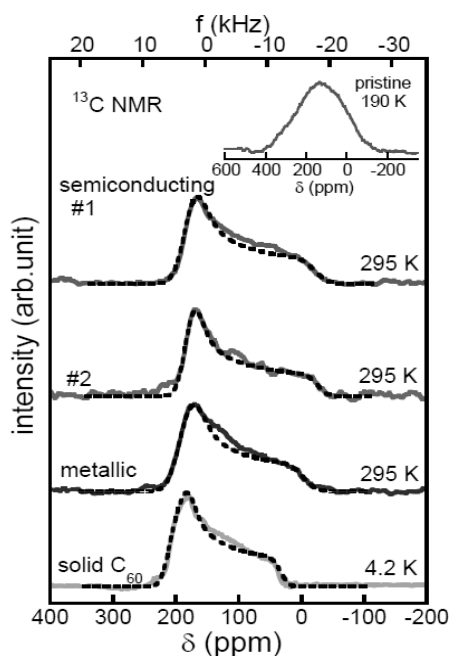


図19. 半導体型、金属型、カーボンナノチューブの固体¹³C核磁気共鳴スペクトル⁹⁾。半導体試料は精製条件が異なる2種類(#1と#2)のスペクトルを示している。参考のためにフラーレン C_{60} 結晶のスペクトルも表示している。挿入図は未分離試料のスペクトル¹⁰⁾。

図18に未分離、半導体型、金属型SWNTバンドル試料の粉末XRDパターンを示す。3つの試料すべてについて波数 $Q \sim 4 \text{ nm}^{-1}$ 付近にはバンドル構造の三角格子由来するピークが確認できる。これらのXRDパターンからSWNT平均直径は1.44 nmと決定される。また光吸収スペクトル測定結果から分離試料の純度は $>95\%$ と見積もられる。これらの試料を用いて、金属型SWNT試料と半導体型SWNT試料の固体 ^{13}C NMRスペクトル観測に世界で初めて成功した(図19)。図から明らかなように、未分離試料と比較し、金属型・半導体型の試料の共鳴線幅は十分小さく、また C_{60} フラーレン結晶と同様に sp^2 カーボン特有の非対称スペクトルとなっている。これは分離精製により、試料中の金属触媒がほぼすべて取り除かれていることを示している。これら観測された半導体型SWNTの ^{13}C NMRシフトは、 sp^2 混成軌道による化学シフトと外部磁場誘起環電流による化学シフト、金属型SWNTではこれら2つの化学シフトに伝導電子スピンによるKnightシフトを加えることにより説明できることを明らかにした⁹⁾。

6. まとめ

水分子を内包したSWNTのMDシミュレーションを行い、奇数員環アイスナノチューブはフェリ強誘電体、偶数員環アイスナノチューブは反強誘電体となり、これらアイスナノチューブの分極の向きは外部電場により制御可能であることが明らかになった。これらの結果は、アイスナノチューブは原理的に極微小の多値誘電体メモリ材料として利用可能であることを示している。一般にSWNTは金属型と半導体型が混在したバンドルとして作製されるが、これらの誘電特性を観測するには高純度の半導体型SWNT試料が必要となる。そこで、密度勾配遠心分離法により半導体型と金属型の高純度SWNT試料($>95\%$)を作製し物性評価を行った。特にNMR

測定では、半導体型・金属型分離SWNT試料の個体 ^{13}C NMR信号を世界で初めて観測し、微視的な電子状態を明らかにした。今後、この高純度半導体型SWNT試料を用いることにより、MDシミュレーションにより示されたアイスナノチューブの強・反強誘電特性を検出することが期待される。

本研究は、三上史記、客野遥、柳和弘准教授(首都大学東京)、片浦弘道博士(産業技術総合研究所)をはじめとする多くの方々との共同研究である。共同研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993) 603.
- (2) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira and K. Matsuda: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71** (2002) 2863.
- (3) Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki and Y. Okabe: *Chem. Phys. Lett.*, **401** (2005) 534-538.
- (4) K. Matsuda, T. Hibi, H. Kadowaki and Y. Maniwa: *Phys. Rev. B* **74** (2006) 073415.
- (5) H. Kyakuno, K. Matsuda, H. Yahiro, T. Fukuoka, Y. Miyata, K. Yanagi, Y. Maniwa, H. Kataura, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 083802.
- (6) K. Koga, G. T. Gao, H. Tanaka and X. C. Zeng: *Nature*, **412** (2001) 802.
- (7) J. Shiomi, T. Kimura, and S. Maruyama: *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 12188.
- (8) D. Takaiwa, I. Hatano, K. Koga, and H. Tanaka: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105** (2008) 39.
- (9) K. Matsuda, K. Yanagi, H. Kyakuno, S. Sagitani, H. Kataura, and Y. Maniwa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013) 015001.
- (10) K. Matsuda, Y. Maniwa, and H. Kataura: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075421.



クオンテイルと完備べき等左半環の表現定理

西澤 弘毅*

古澤 仁**

Representation Theorems for Quantales and Complete Idempotent Left Semirings

Koki NISHIZAWA*

Hitoshi FURUSAWA**

1. Introduction

This paper shows representation theorems for quantales and complete idempotent left semirings.

Quantales were introduced by Mulvey⁽¹⁾ in order to provide a constructive formulation of foundations of quantum mechanics. They are complete join semilattices together with a monoid structure satisfying the distributive laws. In the literature, they are also known as complete idempotent semirings or standard Kleene algebras⁽²⁾.

There is a relational quantale whose elements are binary relations on a set, whose order is given by inclusion, and whose monoid structure is given by relational composition and the identity relation. Relational quantales play an important role in computer science. For example, they are models for the semantics of non-deterministic while-programs^(3,4), they also provides a sound and complete class of models for linear intuitionistic logic⁽⁵⁾, and so on.

In Stone's representation theorem for Boolean algebra or Priestley's representation theorem for bounded distributive lattices, a powerset is regarded as a standard Boolean algebra or a standard bounded distributive lattice^(6,7). On the other hand, since a relational quantale has been regarded as a 'standard quantale', some results called 'relational representation theorem for quantales' have been shown in the literature.

However, relational quantales in their results are not equal to the standard relational quantales.

For example, Valentini⁽⁸⁾ shows that a quantale Q is isomorphic to a sub-quantale of the quantale whose elements

are binary relations on Q . However, the order of the quantale is not given by inclusion, but the opposite order of inclusion.

Brown and Gurr⁽⁹⁾ show that a completely coprime algebraic quantale Q is isomorphic to a sub-quantale of the quantale whose elements are binary relations on Q and whose order is given by inclusion. However, the unit of the monoid structure of the quantale is not equal to the identity relation.

Palmigiano and Re⁽¹⁰⁾ give a sufficient condition for a quantale to be isomorphic to a sub-quantale of the quantale whose elements are binary relations on a set and whose order is given by inclusion and whose monoid structure is given by relational composition and the identity relation. Indeed, this result means 'relational representation theorem'. It is important point to embed a quantale Q in the relations not on Q but on the set of all atoms of Q .

However, the result given in the paper⁽¹⁰⁾ is a relational representation theorem for 'unital involutive quantales'. A quantale Q is involutive if it is endowed with a unary operation f . such that, for all $a, b \in Q$ and every $S \subseteq Q$,

1. $f(f(a)) = a$,
2. $f(a \cdot b) = f(b) \cdot f(a)$,
3. $f(\bigvee S) = \{f(a) \mid a \in S\}$.

This paper gives a relational representation theorem for quantales which are not in general involutive. Similarly to the papers^(10,11), our representation theorem shows that a quantale Q satisfying some condition is isomorphic to a sub-quantale of the quantale whose elements are binary relations on the set of all atoms of Q ^(12,13).

The main theorem Theorem 4 of this paper says that for a quantale Q , the following are equivalent.

1. Q has a relational representation in our way and it is CCP-invertible.

*准教授 情報システム創成学科

Associate Professor, Dept. of Information Systems Creation

**准教授 数理情報科学専攻 鹿児島大学大学院

Associate Professor, Dept. of Mathematics and Computer Science, Kagoshima University

2. Q is isomorphic to $\wp(X)$ as complete join semilattice for some set X .
3. Q is atom-algebraic and it is a frame.
4. Q is atom-algebraic and its atoms are completely coprime.
5. Q is completely coprime algebraic and its completely coprime elements are atoms.
6. Q is completely coprime algebraic and the order of its completely coprime elements is discrete.

This theorem asserts that a quantale has a relational representation, if it is isomorphic to a powerset as complete join semilattice. A powerset quantale has four other equivalent conditions. The notion of a CCP-invertible quantale is defined in this paper. When a quantale is CCP-invertible, it has a relational representation in our way if and only if it is isomorphic to a powerset as complete join semilattice.

Powerset quantales are examples of 'completely coprime algebraic quantales' which is the sufficient condition given in the paper⁹⁾. However, our result is not an application of the result in the paper⁹⁾ to powerset quantales, since our representation theorem embeds a quantale Q in the relations not on Q but on the set of all atoms of Q .

Similarly to quantales, we also show a representation theorem for powerset complete idempotent left semirings¹⁴⁾. Complete idempotent left semirings are a relaxation of quantales by giving up strictness and distributivity of composition over arbitrary joins from the left. We show that powerset complete idempotent left semirings can be represented not only by relations but also by multirelations.

This paper is organized as follows. Section 2 defines completely coprime algebraic quantales and Section 3 defines powerset quantales. Section 4 shows that a quantale has a relational representation, if it is isomorphic to a powerset as complete join semilattice. Section 5 shows that a quantale satisfies the condition, if it has a relational representation in our way and it is CCP-invertible. Section 6 shows a multirelational representation theorem for powerset complete idempotent left semirings. Section 7 summarizes this work and discusses future work.

2. Completely Coprime Algebraic Quantales

In this section, we recall the notion of completely coprime algebraic quantales and show some examples. A quantale is called completely coprime algebraic depending only on its underlying complete join semilattice structure. The

terminology in this section relies on the paper⁹⁾.

Definition 1 (complete join semilattice).

A complete join semilattice is a tuple (K, \leq, \vee) with the following properties:

1. (K, \leq) is a partially ordered set.
2. $\vee S$ is the join (i.e., the least upper bound) for each subset S of K .

A complete join semilattice must have the least element, which is the join of the empty subset. We write \perp for it.

A complete join semilattice must be a complete lattice, since the meet of a subset S is the join of all lower bounds of S . We write $a \wedge b$ for the meet of $\{a, b\}$.

Definition 2.

An element x of a complete join semilattice Q is called completely coprime (or completely join-prime), if

$$x \leq \bigvee S \Leftrightarrow \exists a \in S. x \leq a$$

for each subset S of Q .

We write $\mathbf{CCP}(Q)$ for the set of all completely coprime elements of Q .

Remark 1.

\perp is not completely coprime, since $\perp = \vee \emptyset$.

Definition 3 (completely coprime algebraic).

A complete join semilattice Q is called completely coprime algebraic (or CCPA) if for each $a \in Q$, the following equation holds.

$$a = \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq a\}$$

Definition 4 (quantale (or complete idempotent semiring)).

A quantale is a tuple $(K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ with the following properties:

1. $(K, \cdot, 1)$ is a monoid.
2. (K, \leq, \vee) is a complete join semilattice.
3. $(\vee S) \cdot a = \vee \{b \cdot a \mid b \in S\}$ for each element a and each subset S of K .
4. $a \cdot (\vee S) = \vee \{a \cdot b \mid b \in S\}$ for each element a and each subset S of K .

A quantale $(K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ is called completely coprime algebraic if (K, \leq, \vee) is completely coprime algebraic.

Example 1.

For a set A , the tuple $\mathbf{Rel}(A) = (K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ forms a quantale where

- K is the set of all binary relations on A ,
- \leq is the inclusion \subseteq ,
- \vee is the union operator \cup ,

- $R \cdot Q$ is the composition of R and Q , and
- 1 is the identity (diagonal) relation on A .

Here, the composition $R \cdot Q$ is defined as follows.

$$(a, b) \in R \cdot Q \Leftrightarrow \exists c \in A. (a, c) \in R \text{ and } (c, b) \in Q$$

A binary relation on A is completely coprime in $\mathbf{Rel}(A)$ if and only if it is a singleton subset of $A \times A$. $\mathbf{Rel}(A)$ is completely coprime algebraic, since for $R \in \mathbf{Rel}(A)$,

$$\begin{aligned} & \bigcup \{ Q \in \mathbf{CCP}(\mathbf{Rel}(A)) \mid Q \subseteq R \} \\ &= \bigcup \{ \{(a, a')\} \mid \{(a, a')\} \subseteq R \} \\ &= \{ (a, a') \mid (a, a') \in R \} \\ &= R \end{aligned}$$

■

The powerset of a monoid forms a quantale. This paper gives only two examples for monoids.

Example 2.

For a set Σ , the tuple $\wp(\Sigma^*) = (K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ forms a quantale where

- K is the powerset of Σ^* where Σ^* is the set of all finite sequences of elements of Σ ,
- \leq is the inclusion \subseteq ,
- \vee is the union operator \cup ,
- $R \cdot Q$ is $\{\sigma\pi \mid \sigma \in R, \pi \in Q\}$, and
- 1 is the singleton set of the empty sequence on A .

A subset of Σ^* is completely coprime if and only if it is a singleton subset. $\wp(\Sigma^*)$ is completely coprime algebraic.

Example 3.

The tuple $\wp(\mathbb{Z}_2) = (K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ forms a quantale where

- K is the powerset of the group $\mathbb{Z}_2 = (\{0, 1\}, +, 0, -)$,
- \leq is the inclusion \subseteq ,
- \vee is the union operator \cup ,
- $A \cdot B$ is $\{a + b \mid a \in A, b \in B\}$, and
- 1 is the set $\{0\}$.

A subset of \mathbb{Z}_2 is completely coprime if and only if it is a singleton subset. This quantale is completely coprime algebraic.

Example 4.

The tuple $\mathbb{N} \cup \{\omega\} = (K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ forms a quantale where

- K is the set of all natural numbers and the additional element ω ,
- $a \leq b$ if and only if $a = \omega$, $a = b$, or a is a natural number greater than b ,

- $\vee S$ is the minimum number of S except for $\vee\{\omega\} = \vee\emptyset = \omega$,
- $a \cdot b$ is $a + b$ except for $\omega \cdot a = a \cdot \omega = \omega$, and
- 1 is the zero number.

This quantale is completely coprime algebraic and $\mathbf{CCP}(\mathbb{N} \cup \{\omega\}) = \mathbb{N}$.

3. Powerset Quantales

In this section, we recall the notion of atom and define the notion of atom-algebraic. We compare a powerset semilattice with the four conditions based on completely coprime elements or atoms. Finally, we define the notion of powerset quantale.

Definition 5 (atom).

An atom of a complete join semilattice Q is an element x with the following properties:

1. $x \neq \perp$.
2. $a < x$ implies $a = \perp$.

We write $\mathbf{Atom}(Q)$ for the set of all atoms of Q .

Definition 6 (atom-algebraic).

A complete join semilattice Q is called atom-algebraic if for each $a \in Q$, the following holds.

$$a = \bigvee \{ x \in \mathbf{Atom}(Q) \mid x \leq a \}$$

We also recall the notion of frame.

Definition 7 (frame).

A complete join semilattice Q is called a frame if

$$a \wedge \bigvee S = \bigvee \{ a \wedge s \mid s \in S \}$$

for each element a and each subset S of Q .

Example 5.

In $\mathbf{Rel}(A)$ of Example 1, $\wp(\Sigma^*)$ of Example 2, and $\wp(\mathbb{Z}_2)$ of Example 3, an element is an atom if and only if it is a singleton subset. They are atom-algebraic and they are frames.

Theorem 1.

For a complete join semilattice Q , the following are equivalent.

1. Q is isomorphic to $\wp(X)$ for some set X .
2. Q is atom-algebraic and it is a frame.
3. Q is atom-algebraic and its atoms are completely coprime.
4. Q is completely coprime algebraic and its completely coprime elements are atoms.
5. Q is completely coprime algebraic and the order of its completely coprime elements is discrete.

Proof.

$$(1 \Rightarrow 2)$$

A subset Y of X is an atom in $\wp(X)$ if and only if Y is a singleton subset. $\wp(X)$ is an atom-algebraic frame.

(2 \Rightarrow 3)

Let us show that an atom x of a frame Q is completely coprime, that is,

$$x \leq \bigvee S \Leftrightarrow \exists s \in S. x \leq s$$

for each subset S of Q . RHS implies LHS, since $x \leq s \leq \bigvee S$. To show that LHS implies RHS, assume that $x \leq \bigvee S$. Since Q is a frame and $x \leq \bigvee S$, we have $x = x \wedge \bigvee S = \bigvee \{x \wedge s \mid s \in S\}$. Since x is an atom, we have $\bigvee \{x \wedge s \mid s \in S\} \neq \perp$. Therefore, there exists $s \in S$ satisfying $x \wedge s \neq \perp$. Since x is an atom and $\perp \neq x \wedge s \leq x$, we have $x \wedge s = x$. Therefore, we have $x \leq s$.

(3 \Rightarrow 4)

Let Q be atom-algebraic and assume that its atoms are completely coprime. Q is completely coprime algebraic, since the following holds.

$$\begin{aligned} a &= \bigvee \{x \in \mathbf{Atom}(Q) \mid x \leq a\} \\ &\leq \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq a\} \\ &\leq a \end{aligned}$$

Let a be completely coprime. The following holds.

$$\begin{aligned} a &\leq a \\ \Leftrightarrow a &= \bigvee \{x \in \mathbf{Atom}(Q) \mid x \leq a\} \\ \Leftrightarrow \exists x \in \mathbf{Atom}(Q). a &\leq x \leq a \\ \Leftrightarrow a \in \mathbf{Atom}(Q) \end{aligned}$$

Therefore, a is an atom.

(4 \Rightarrow 5)

Let Q be completely coprime algebraic and assume that its completely coprime elements are atoms. Assume that there are completely coprime elements a, b satisfying $a \leq b$ and $a \neq b$. Since b is also an atom, $a = \perp$. But since a is also an atom, $a \neq \perp$. It is a contradiction. Therefore, the order of completely coprime elements is discrete.

(5 \Rightarrow 1)

Let Q be completely coprime algebraic and assume that the order of its completely coprime elements is discrete. Let f be a function $f : Q \rightarrow \wp(\mathbf{CCP}(Q))$ such that $f(a) = \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq a\}$. Let g be a function $g : \wp(\mathbf{CCP}(Q)) \rightarrow Q$ such that $g(S) = \bigvee S$. We have $a = g(f(a))$ for all $a \in Q$, since $g(f(a)) = \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq a\}$ and Q is completely coprime algebraic.

Since the order of $\mathbf{CCP}(Q)$ is discrete, an arbitrary subset of $\mathbf{CCP}(Q)$ is down-closed. Therefore, $Y \subseteq \mathbf{CCP}(Q)$ satisfies

$$\begin{aligned} &f(g(Y)) \\ &= \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq \bigvee Y\} \\ &= \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid \exists y \in Y. x \leq y\} \\ &= Y. \end{aligned}$$

■

When these conditions are satisfied by a quantale, we call it a *powerset quantale*. Every powerset quantale Q satisfies $\mathbf{CCP}(Q) = \mathbf{Atom}(Q)$.

Example 6.

$\mathbf{Rel}(A)$ in Example 1, $\wp(\Sigma^*)$ in Example 2, and $\wp(\mathbb{Z}_2)$ in Example 3 are powerset quantales.

We also give an example of completely coprime algebraic quantale which is not a powerset quantale.

Example 7.

$\mathbb{N} \cup \{\omega\}$ in Example 4 is completely coprime algebraic and it is a frame. However, it has no atoms. Therefore, it is not a powerset quantale.

4. Representation Theorem for Powerset Quantales

This section shows that a powerset quantale has a relational representation.

Theorem 2.

Let $(Q, \leq, \vee, \cdot, 1)$ be a quantale. If Q is a powerset quantale, then the following function $\eta : Q \rightarrow \mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(Q))$ is an injective homomorphism of quantales.

$$\eta(a) = \{(x, y) \mid x \in \mathbf{CCP}(Q), y \in \mathbf{CCP}(Q), x \leq a \cdot y\}$$

Proof.

By Theorem 1, Q is completely coprime algebraic and the order of its completely coprime elements is discrete.

(η preserves joins)

$$(x, y) \in \eta\left(\bigvee S\right)$$

$$\Leftrightarrow x \leq \left(\bigvee S\right) \cdot y$$

$$\Leftrightarrow x \leq \bigvee \{a \cdot y \mid a \in S\}$$

$$\Leftrightarrow \exists a \in S. x \leq a \cdot y \quad (\text{by } x \in \mathbf{CCP}(Q))$$

$$\Leftrightarrow \exists a \in S. (x, y) \in \eta(a)$$

$$\Leftrightarrow (x, y) \in \bigcup \{\eta(a) \mid a \in S\}.$$

(η preserves \cdot)

$$(x, y) \in \eta(a \cdot a')$$

$$\begin{aligned}
&\Leftrightarrow x \leq a \cdot a' \cdot y \\
&\Leftrightarrow x \leq a \cdot \bigvee \{z \in \mathbf{CCP}(Q) \mid z \leq a' \cdot y\} \\
&\Leftrightarrow x \leq \bigvee \{a \cdot z \mid z \in \mathbf{CCP}(Q), z \leq a' \cdot y\} \\
&\Leftrightarrow \exists z \in \mathbf{CCP}(Q). x \leq a \cdot z \text{ and } z \leq a' \cdot y \\
&\Leftrightarrow \exists z \in \mathbf{CCP}(Q). (x, z) \in \eta(a) \text{ and } (z, y) \in \eta(a') \\
&(\eta \text{ preserves } 1) \\
&(x, y) \in \eta(1) \\
&\Leftrightarrow x \leq 1 \cdot y \\
&\Leftrightarrow x \leq y \\
&\Leftrightarrow x = y \quad (\text{since } \mathbf{CCP}(Q) \text{ is discrete}) \\
&(\eta \text{ is injective})
\end{aligned}$$

For all $a \in Q$, we have the following equation.

$$\begin{aligned}
&a \\
&= a \cdot 1 \\
&= \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq a \cdot 1\} \\
&= \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq a \cdot \bigvee \{y \in \mathbf{CCP}(Q) \mid y \leq 1\}\} \\
&= \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid x \leq \bigvee \{a \cdot y \mid y \in \mathbf{CCP}(Q), y \leq 1\}\} \\
&= \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid \exists y \in \mathbf{CCP}(Q). x \leq a \cdot y, y \leq 1\} \\
&= \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid \exists y. (x, y) \in \eta(a), y \leq 1\}
\end{aligned}$$

Here, if $a, a' \in Q$ satisfy $\eta(a) \subseteq \eta(a')$, then we have $a \leq a'$ as follows.

$$\begin{aligned}
&a \\
&= \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid \exists y. (x, y) \in \eta(a), y \leq 1\} \\
&\leq \bigvee \{x \in \mathbf{CCP}(Q) \mid \exists y. (x, y) \in \eta(a'), y \leq 1\} \\
&= a'
\end{aligned}$$

Since the above function η is an injective homomorphism, the image of Q by η is isomorphic to Q and it is a sub-quantale of $\mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(Q))$.

We give some examples.

Example 8.

$\mathbf{Rel}(A)$ in Example 1 is a powerset quantale. Therefore, by Theorem 2, $\mathbf{Rel}(A)$ has a relational representation. The injective map η from $\mathbf{Rel}(A)$ to $\mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(\mathbf{Rel}(A)))$ is given as follows.

$$\eta(R) = \{(P, Q) \mid P, Q \in \mathbf{CCP}(\mathbf{Rel}(A)), P \leq R \cdot Q\}$$

Since $\mathbf{CCP}(\mathbf{Rel}(A))$ is the set of singleton subsets of $A \times A$, η can be also given as follows.

$$\begin{aligned}
&\eta(R) \\
&= \{ \{(s, t), \{(u, v)\} \mid s, t, u, v \in A, (s, t) \in R \cdot \{(u, v)\} \} \\
&= \{ \{(s, t), \{(u, t)\} \mid s, t, u \in A, (s, t) \in R \cdot \{(u, t)\} \} \\
&= \{ \{(s, t), \{(u, t)\} \mid t \in A, (s, u) \in R \}
\end{aligned}$$

Example 9.

Similarly, $\wp(\Sigma^*)$ in Example 2 has a relational representation. The map η is injective from $\wp(\Sigma^*)$ to $\mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(\wp(\Sigma^*))) \cong \mathbf{Rel}(\Sigma^*)$. The map η is given as follows.

$$\begin{aligned}
&\eta(R) = \{(P, Q) \mid P, Q \in \mathbf{CCP}(\wp(\Sigma^*)), P \leq R \cdot Q\} \\
&\text{Since } \mathbf{CCP}(\wp(\Sigma^*)) \text{ is the set of singleton subsets of } \Sigma^*, \eta \\
&\text{can be also given as follows.} \\
&\eta(R) = \{ \{ \{\sigma\}, \{\pi\} \mid \sigma, \pi \in \Sigma^*, \{\sigma\} \subseteq R \cdot \{\pi\} \} \\
&= \{ \{ \{\sigma\}, \{\pi\} \mid \sigma, \pi \in \Sigma^*, \sigma \in R \cdot \{\pi\} \} \\
&= \{ \{ \{\tau\pi\}, \{\pi\} \mid \pi \in \Sigma^*, \tau \in R \}
\end{aligned}$$

Example 10.

Similarly, $\wp(\mathbb{Z}_2)$ in Example 3 has a relational representation. The injective map η from $\wp(\mathbb{Z}_2)$ to $\mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(\wp(\mathbb{Z}_2)))$ is given as follows.

$$\begin{aligned}
&\eta(A) = \{(B, C) \mid B, C \in \mathbf{CCP}(\wp(\mathbb{Z}_2)), B \leq A \cdot C\} \\
&\text{Since } \mathbf{CCP}(\wp(\mathbb{Z}_2)) \text{ is the set of singleton subsets of } \mathbb{Z}_2, \eta \\
&\text{can be also given as follows.} \\
&\eta(A) = \{ \{ \{b\}, \{c\} \mid b, c \in \mathbb{Z}_2, \{b\} \subseteq A \cdot \{c\} \} \\
&= \{ \{ \{b\}, \{c\} \mid b, c \in \mathbb{Z}_2, b \in A \cdot \{c\} \} \\
&= \{ \{ \{a + c\}, \{c\} \mid c \in \mathbb{Z}_2, a \in A \}
\end{aligned}$$

Example 11.

For a frame (Q, \leq, V) , the tuple (Q, \leq, V, \wedge, T) is a quantale where T is the greatest element. If it is also atom-algebraic, then it has a relational representation by Theorem 2 and Theorem 1.

5. CCP-invertible Quantale

Section 4 shows that a powerset quantale has a relational representation. Conversely, if a quantale has a relational representation in the same way as Section 4, is it then a powerset quantale? The answer is 'Yes', if it is CCP-invertible.

Definition 8 (CCP-invertible).

A quantale Q is called CCP-invertible, if for all $x, y \in \mathbf{CCP}(Q)$, for all $a \in Q$, the following holds.

$$x \leq a \cdot y \Leftrightarrow \exists z \in \mathbf{CCP}(Q). x \leq z \cdot y \text{ and } z \leq a$$

Theorem 3.

Let $(Q, \leq, V, \cdot, 1)$ be a quantale. The following are equivalent.

1. The following function $\eta : Q \rightarrow \mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(Q))$
 $\eta(a) = \{(x, y) \mid x, y \in \mathbf{CCP}(Q), x \leq a \cdot y\}$
 is an injective homomorphism of quantales and Q is
 CCP-invertible.
2. Q is a powerset quantale.

Proof.

(1 \Rightarrow 2)

Let a be an element of Q . Since η is a homomorphism of quantales and Q is CCP-invertible, we have the following diagram.

$$\begin{aligned} & \eta\left(\bigvee\{z \in \mathbf{CCP}(Q) \mid z \leq a\}\right) \\ &= \bigcup\{\eta(z) \mid z \in \mathbf{CCP}(Q), z \leq a\} \\ &= \{(x, y) \mid \exists z \in \mathbf{CCP}(Q), (x, y) \in \eta(z), z \leq a\} \\ &= \{(x, y) \mid x, y \in \mathbf{CCP}(Q), \exists z \in \mathbf{CCP}(Q), x \leq z \cdot y, \\ & \quad z \leq a\} \\ &= \{(x, y) \mid x, y \in \mathbf{CCP}(Q), x \leq a \cdot y\} \\ &= \eta(a) \end{aligned}$$

Moreover, since η is injective, we have

$$a = \bigvee\{z \in \mathbf{CCP}(Q) \mid z \leq a\}$$

Therefore, Q is completely coprime algebraic.

Since η preserves 1, for $x, y \in \mathbf{CCP}(Q)$, $x \leq y$ if and only if $x = y$. Therefore, the order of completely coprime elements of Q is discrete.

(2 \Rightarrow 1)

By Theorem 2, η is an injective homomorphism of quantales. Let a be an element of Q and x, y elements of $\mathbf{CCP}(Q)$. Since Q is completely coprime algebraic, we have
 $x \leq a \cdot y$

$$\Leftrightarrow x \leq \left(\bigvee\{z \in \mathbf{CCP}(Q) \mid z \leq a\}\right) \cdot y$$

$$\Leftrightarrow x \leq \bigvee\{z \cdot y \mid z \in \mathbf{CCP}(Q), z \leq a\}$$

$$\Leftrightarrow \exists z \in \mathbf{CCP}(Q). x \leq z \cdot y \text{ and } z \leq a$$

Therefore, Q is CCP-invertible. ■

Example 12.

$\mathbf{Rel}(A)$ in Example 1 is CCP-invertible, since z in Definition 8 is given by $x \cdot y^\circ$ where y° is the opposite relation of y .

Example 13.

$\wp(\Sigma^*)$ in Example 2 is CCP-invertible, since z in Definition 8 is given by $\{\sigma\}$ where $x = \{\sigma\pi\}$ and $y = \{\pi\}$.

Example 14.

$\wp(\mathbb{Z}_2)$ in Example 3 is CCP-invertible, since z in Definition 8 is given by $z = \{s + t\} = \{s - t\}$ where $x = \{s\}$ and $y = \{t\}$.

Example 15.

$\mathbb{N} \cup \{\omega\}$ in Example 4 is CCP-invertible, since z in Definition 8 is given by $x - y$. However, the order of its completely coprime elements is not discrete. Therefore, by Theorem 3, η is not an injective homomorphism of quantales.

Example 16.

The ordered set of Fig 1 forms a quantale where $a \cdot b = a \wedge b$ except for $1 \cdot a = a \cdot 1 = a$. It is not CCP-invertible, since the set of its completely coprime elements is $\{s, t\}$ and $t \leq 1 \cdot t$ but $t \not\leq s \cdot t$.

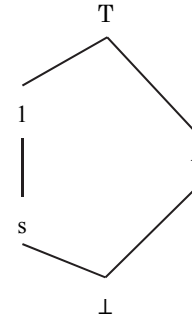


Fig.1. A quantale which is not CCP-invertible

Example 17.

The ordered set of Fig 2 forms a quantale where $a \cdot b = a \wedge b$ except for $1 \cdot a = a \cdot 1 = a$. This quantale is CCP-invertible. However, this quantale is not completely coprime algebraic, since the set of its completely coprime elements is $\{s, 1\}$, but $t \neq \bigvee\{s\}$. Therefore, by Theorem 3, η is not an injective homomorphism of quantales.

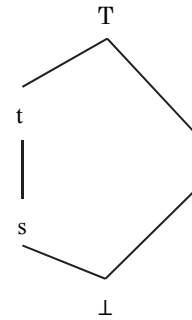


Fig. 2. A quantale which is CCP-invertible

Remark that there exist other relational representations of Example 17, for example, the following function $\eta' : Q \rightarrow \mathbf{Rel}(\{\alpha, \beta, \gamma\})^{(9)}$.

$$\eta'(T) = \{(\alpha, \beta), (\alpha, \alpha), (\beta, \beta), (\gamma, \gamma)\}$$

$$\eta'(t) = \{(\alpha, \beta), (\alpha, \alpha), (\beta, \beta)\}$$

$$\eta'(s) = \{(\alpha, \beta), (\alpha, \alpha)\}$$

$$\eta'(1) = \{(\alpha, \alpha), (\beta, \beta), (\gamma, \gamma)\}$$

$$\eta'(\perp) = \emptyset$$

Example 18.

$(Q, \leq, \vee, \wedge, T)$ in Example 11 is CCP-invertible, since z in Definition 8 is given by $z = x$.

We can summarize our results for quantales as follows. Palmigiano and Re⁽¹⁰⁾ show 'relational representation theorem' for 'unital involutive quantales'. On the other hand, our relational representation theorem can be applied to quantales which are not in general involutive.

Theorem 4.

For a quantale Q , the following are equivalent.

1. The following function $\eta : Q \rightarrow \mathbf{Rel}(\mathbf{CCP}(Q))$

$$\eta(a) = \{(x, y) \mid x, y \in \mathbf{CCP}(Q), x \leq a \cdot y\}$$
is an injective homomorphism of quantales and Q is CCP-invertible.
2. Q is isomorphic to $\wp(X)$ as complete join semilattice for some set X .
3. Q is atom-algebraic and it is a frame.
4. Q is atom-algebraic and its atoms are completely coprime.
5. Q is completely coprime algebraic and its completely coprime elements are atoms.
6. Q is completely coprime algebraic and the order of its completely coprime elements is discrete.

Proof.

This theorem is implied by Theorem 1 and Theorem 3. ■

6 . Representation Theorem for Powerset Complete Idempotent Left Semirings

This section shows a representation theorem for powerset complete idempotent left semirings.

It is known that the set of up-closed multirelations over a set forms a complete idempotent left semiring together with union, multirelational composition, the empty multirelation, and the membership relation. Similarly to quantales, this section shows the powerset condition is sufficient for a complete idempotent left semiring to be isomorphic to a complete idempotent left

semiring consisting of up-closed multirelations, in which all joins, the least element, multiplication, and the unit element are respectively given by unions, empty multirelations, the multirelational composition, and the membership relation.

Definition 9 (complete idempotent left semiring).

A complete idempotent left semiring is a tuple $(K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ with the following properties:

1. $(K, \cdot, 1)$ is a monoid.
2. (K, \leq, \vee) is a complete join semilattice.
3. $(\vee S) \cdot a = \vee \{b \cdot a \mid b \in S\}$ for each element a and each subset S of K .

A complete idempotent left semiring $(K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ is called completely coprime algebraic if (K, \leq, \vee) is completely coprime algebraic. A powerset complete idempotent left semiring is a complete idempotent left semiring which is isomorphic to $\wp(X)$ as complete join semilattice for some set X .

Definition 10 (multirelation).

A multirelation on a set A is a subset of $A \times \wp(A)$. A multirelation R on a set A is called up-closed if $(a, X) \in R$ and $X \subseteq Y$ imply $(a, Y) \in R$.

Example 19.

For a set A , the tuple $\mathbf{UMRel}(A) = (K, \leq, \vee, \cdot, 1)$ forms a complete idempotent left semiring where

- K is the set of all multirelations on A ,
- \leq is the inclusion \subseteq ,
- \vee is the union operator \cup ,
- $R \cdot Q$ is defined by
$$\{(a, X) \mid \exists Y. (a, Y) \in R, \forall y \in Y. (y, X) \in Q\},$$
- 1 is $\{(a, X) \mid a \in A, X \subseteq A\}$.

The next theorem means that a powerset complete idempotent left semiring has a multirelational representation.

This theorem is proved in the paper⁽¹⁴⁾.

Theorem 5.

Let $(Q, \leq, \vee, \cdot, 1)$ be a complete idempotent left semiring. If Q is a powerset complete idempotent left semiring, then the following function $\eta : Q \rightarrow \mathbf{UMRel}(\mathbf{CCP}(Q))$ is an injective homomorphism of complete idempotent left semirings.

$$\eta(a) = \{(x, \delta(b)) \mid x \in \mathbf{CCP}(Q), b \in Q, x \leq a \cdot b\}$$

Here, we write $\delta(b)$ for the following set of completely coprime elements.

$$\delta(b) = \{y \in \mathbf{CCP}(Q) \mid y \leq b\}$$

Example 20.

The ordered set of Fig 3 forms a complete idempotent left semiring where $a \cdot b = a \wedge b$ except for $1 \cdot a = a \cdot 1 = a$

and $2 \cdot T = T$. It is a powerset complete idempotent left semiring but not a powerset quantale.

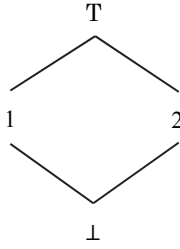


Fig. 3. A powerset complete idempotent left semiring

Our multirelational representation theorem for powerset complete idempotent left semirings can be also extended as follows. The proof is described in the paper⁽¹⁴⁾.

Theorem 6.

Let $(Q, \leq, \vee, \cdot, 1)$ be a complete idempotent left semiring. The following are equivalent.

1. The following function $\eta : Q \rightarrow \mathbf{UMRel}(\mathbf{CCP}(Q))$ is an injective homomorphism of complete idempotent left semirings, Q is CCP-invertible, and η reflects the order.

$$\eta(a) = \{ (x, \delta(b)) \mid x \in \mathbf{CCP}(Q), b \in Q, x \leq a \cdot b \}$$

2. Q is a powerset complete idempotent left semiring.

7. Conclusion

Our main theorem is a relational representation theorem for powerset quantales. Conversely, if a quantale has a relational representation in the same way and it is CCP-invertible, then it is a powerset quantale. Similarly, a multirelational representation theorem for powerset complete idempotent left semirings is also proved.

It is future work to extend our representation theorem to a Stone-type duality⁽⁷⁾.

As shown in Example 15, η for $\mathbb{N} \cup \{\omega\}$ is not an injective homomorphism. However, we do not know whether there exist other relational representations of $\mathbb{N} \cup \{\omega\}$ than η .

It is also future work.

Acknowledgements

This work was supported by JSPS Grant Numbers 24700017 and 22500016.

References

- (1) C.J.Mulvey, “&”, In Second Topology Conference. Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo, ser.2, supplement no. 12 (1986) pp.99–104.
- (2) J. H. Conway, “Regular Algebra and Finite Machines”, Chapman and Hall, London, (1971).
- (3) He Jifeng, C. A. R. Hoare, “Weakest Prespecification”, Information Processing Letters, vol. 24 (1987).
- (4) S. Vickers, “Topology via Logic”, Cambridge University Press (1989).
- (5) D. N. Yetter, “Quantales and (Noncommutative) Linear Logic”, Journal of Symbolic Logic vol. 55 (1990) pp.41–64.
- (6) B. A. Davey and H. A. Priestley, “Introduction to Lattices and Order”, 2nd edn. Cambridge University Press (2002).
- (7) Peter T. Johnstone, “Stone Spaces”, Cambridge University Press (1982).
- (8) Silvio Valentini, “Representation Theorems for Quantales”, Math. Log. Q. vol. 40 (1994) pp.182–190.
- (9) Carolyn Brown and Doug Gurr, “A Representation Theorem for Quantales”, Journal of Pure and Applied Algebra vol. 85 (1993) pp.27–42.
- (10) B. Jo’ansson and A. Tarski, “Relational Representation of Groupoid Quantales”, Order (2011) pp.1–19.
- (11) A. Palmigiano and R. Re, “Boolean algebras with operators. Part II”, Amer. J. Math. vol.74 (1952) pp.127–162.
- (12) H. Furusawa, K. Nishizawa, “Relational and multirelational representation theorem for complete idempotent left semirings”. LNCS, vol. 6663, Springer (2011) pp.148–163.
- (13) K. Nishizawa, H. Furusawa, “Relational representation theorem for powerset quantales”. LNCS vol. 7560, Springer(2012) pp.207–218.
- (14) H. Furusawa, K. Nishizawa, “Multirelational representation theorem for complete idempotent left semirings”. submitted.



神奈川大学 21 年間の触媒研究

内藤 周 弼*

Study on the Heterogeneous Catalysis for Twenty-one Years at Kanagawa University

Shuichi NAITO*

1. はじめに

私が神奈川大学工学部物質生命化学科（当時、応用化学科）の「物理化学研究室」に安盛岩雄先生の後任として着任したのは1993年であった。当時も今と同じ卒業研究配属ルールでその年の割り当て人数の半数が新任研究室に配属されていたが、奇しくも今年の割り当て人数14名の半分であったと記憶している。着任直後の4月初めに私の手製のマイクロ波分光器と付属ガラス系真空ライン、それと小型の超高真空装置を前任地であった本郷の東大理学部から2tトラックで、卒研生に手伝ってもらいながら横浜キャンパスの旧4号館まで運んできたことが何とも懐かしく思い出される。

4月1日に辞令をもらった後、安盛研から残っていた新井五郎助手(後に化学工学研究室助教授)と2人で、7名の卒業研究生のために慌ただしく触媒反応と固体表面解析のための装置を立ち上げて研究を開始した。その年、学科に割り当てられた特別予算で、半ば手製のLEED・AES解析装置を購入して頂いたことは大変有難かった。この装置はその後、2001年に現在の23号館に移転したときに廃棄された。同じ2001年から5年間、私立大学学術研究高度化推進事業「ハイテク・リサーチセンター」が佐藤祐一先生をプロジェクト・リーダーとして発足し、現在は工学研究所所属となっている透過型電子顕微鏡(TEM)とX線光電子分光装置(XPS)を購入でき、神奈川大学での表面化学研究も充実してきた。更に、2006年～2011年3月まで私がプロジェクト・リーダーを務めた私立大学学術研究高度化推進事業「学術

フロンティア」を立ち上げることが出来、大型装置として23号館8階にある単結晶上での触媒反応を観察可能な表面解析装置を整備することができた。

私の専門分野は触媒・表面化学の研究であるが、新しい装置作りやガラス細工をすることも好きだった。今でも学生が壊すとガラス装置の修理やガラス製反応管の製作は老眼鏡をかけながら行っている。当時の我々の分野では、解析装置は出来るだけ自分で設計し、欲しい情報をうまく入手できる工夫が必要であった。2回にわたり獲得できた科研費Bでフーリエ変換マイクロ波分光器を試作したし、前述のXPS装置にin-situセルを付設して様々な前処理後の表面その場観察を可能にした。モットーである「触媒反応の現場を観察し、反応機構の詳細を解明」するために、5台のフーリエ変換赤外分光器と手製のものも含めると20台近いガスクロマトグラフを駆使できたのも、学科・学部や大学当局の援助と理解があったからだと感謝している。

2. 神奈川大学工学部での触媒研究

2.1 同位体プローブ法による反応解析と触媒設計

触媒反応の活性・選択性支配因子の解明には原子レベルでの触媒表面の構造と吸着種の動的挙動の観察が不可欠である。私が神奈川大学に来て最初に手掛けた研究は金属・酸化物・パイメタリッククラスターやカルボニルクラスターの粒子径・組成などを変化させた担持触媒上でのプロペン分子の関与する水素化・異性化・酸化・ヒドロホルミル化反応中に重水素を用いた同位体交換反応をカップルさせたものであった。これらの反応中に生成する重水素化プロペンの同位体分布をマイクロ波分光法で解析し、プロペンの吸着状態を

*教授 物質生命化学科
Professor, Dept. of Material and Life Chemistry

プローブとして触媒構造と反応中間体構造の相関を調べ、他の手法では得られない「反応中の動的挙動」から活性点構造の設計指針を得ることに成功した。この研究と後述の「CO-H₂ 反応の反応機構の解明」を中心に 2009 年 3 月には触媒学会から学会賞（学術部門）を頂くことが出来た。

2.2 メタンの合成ガスやベンゼンへの転換反応

天然ガスはメタンを主成分としてエタンなど少量の低級アルカンを含んだ可燃性ガスをいい、石油に匹敵する可採埋蔵量を有する。さらに、最近注目されているメタンハイドレートの開発が本格化すればその埋蔵量は飛躍的に増大することが期待される。現在、世界の一次エネルギーの約 20%を供給しているが、最大の問題点は気体であるため液体燃料と比較して輸送性・貯蔵性に劣る点が挙げられる。天然ガスを化学工業原料に変換する方法としては、まず主成分のメタンを水や酸素、CO₂を用いて改質反応（reforming）を行い合成ガス(CO-H₂)に転換した後、メタノール・エチレン・高級炭化水素を合成する間接法と、合成ガスを經由することなく一段階の反応でこれらを合成する直接法がある。

メタンのスチームリフォーミング反応は既に工業化されているが、Ni/Al₂O₃触媒を用い 20-40 気圧、800°C 前後の反応温度で行われる。この反応は吸熱反応であるため、一般に高温の反応温度が必要であり、反応速度自体は著しく大きく拡散律速になっている。我々はこの点を改善するために、規則的メソ細孔をもつアルミナ担体の細孔内に Ni 金属と助触媒の Mg を高分散担持させた。この触媒では 750°C、30 時間後でも活性劣化は殆どなく Ni 粒子径は 3-5nm に保たれ、炭素蓄積も 1-2 wt% に抑えられた。一方、メタンの直接変換法では還元雰囲気下でのメタンの活性化が注目され、担持 Pt や Ru 触媒上での低温における脱水素による表面炭素の蓄積とそれに続く水素化により C₂ 以上の長鎖の炭化水素や芳香族化合物の生成が報告された。更に ZSM-5 や SiO₂ に担持された Mo₂C 上で類似の反応が検討され、高温(973K)ではあるがベンゼンが高い選択率(60-100%)で生成することが見出されていた。我々も、シリカ担持 Rh, Ru, Pd 触媒上でのメタンと一酸化炭素の反応を 573-723K の温度領域で検討し、炭化水素の中ではベンゼンが選択的に生成することを初めて見出した。

2.3 水素製造のためのメタノールやエタノール液相改質触媒の研究

化石燃料の枯渇と燃焼に伴う環境汚染問題解決のために、代替燃料の開発が緊急の課題である。水素は燃焼生成物が水のみであり、その高い反応性のために熱効率

が非常によく化石燃料に代わるエネルギー源としては理想的なものである。一方、燃料電池はエネルギー変換効率が大きく燃焼に伴う排出物が少ない点から優れたエネルギー供給システムであるが、その燃料として水素が最適である。しかし、水素エネルギー社会において燃料電池を一般家庭や自動車に利用するためには、純粋な水素をできるだけ安価に製造し、安全に貯蔵・供給できる技術の開発が不可欠である。

燃料電池における反応を考えた場合、酸素-水素反応が理想的ではあるが、水素の運搬・貯蔵を考慮すればメタノールを直接燃料電池の負極(燃料極)に供給し CO₂に酸化する直接形メタノール燃料電池(DMFC)が有望である。DMFC の最大の欠点は出力エネルギー密度の低い点にあり、低温でのメタノール変換効率を上げるために燃料極での高効率で耐久性の高い触媒の開発が望まれてきた。一方、不均一系触媒反応の観点からメタノールの水蒸気改質で水素を得る反応は古くから検討され、Cu 系触媒が高活性を示すことが知られている。Cu 系触媒では反応は HCOOCH₃ を経て進行するため CO₂ への選択性が高いが、VIII 族金属触媒では HCHO の分解のために CO の副生が多い。又、この反応は著しい担体効果を示すことも知られており、Pd の場合 ZnO 担体に分散させたものでは PdZn 合金の生成により非常に高い活性を示すことが報告されている。しかし液相のメタノール改質反応での水素生成を取り扱った研究例は非常に少なく、そのほとんどが DMFC に関するものであった。

前述のハイテク・リサーチセンタープロジェクトが始まる直前の 2000 年ころから我々は世界に先駆けて担持 8-10 族金属触媒によるメタノール液相改質反応の研究を開始した。まず、種々の担持 Pt, Ir, Rh 触媒上でのメタノール液相改質反応に対する Ru, Mo, W, Re などの添加効果を検討したが、Pt/TiO₂ 触媒に 1:1 のモル比で Ru, Mo, 又は W を添加すると CO₂ への選択性は僅かに下がるものの、H₂ 生成の TOF は 3~5 倍に向上することを見出した。特に Mo 添加の場合、まずモリブデン酸アンモニウムを含浸後、高温酸化処理で Mo 酸化物被膜を形成後、Pt を含浸させる方法(後含浸法)で調製した触媒は、Mo のアンカー効果により高分散の Pt 微粒子が得られ、Pt-Mo/TiO₂ 触媒(後含浸)が検討したのものの中では最大の TOF を示した。

石油などの化石資源の枯渇に伴い、carbon-neutral 資源としてバイオエタノールやバイオオイル(酢酸が主成分)からの水素生成が注目され始めたのは、ごく最近のことである。我々は現在、種々の担持 8-10 族金属触媒によるエタノールや酢酸水溶液からの水素生成の研究を

行い高分散の Ru/TiO₂ 触媒に Re を添加したものが高活性・高選択性を示すことを見出している。

2.4 一酸化炭素の水素化反応機構の解明とナノ構造をもつ高選択触媒の開発

FT 合成は 1923 年、Fischer と Tropsch により初めて報告された古い触媒反応であるが、1980 年代初頭には C₁ 化学として再登場した。その実用上の重要性は今も変わらず特に高選択性を示す触媒の研究が続けられている。他方、CO-H₂ 反応は簡単な 2 原子分子から種々の炭化水素や含酸素化合物できる興味深い触媒反応である。特に、アルデヒドやアルコールを合成する活性点構造の解明は高選択触媒の設計にとって重要である。我々はその初期の研究段階において、担体上で金属微粒子とアルカリ金属などの添加物イオンを密接に接合させることが含酸素化合物中間体を安定化し選択性の向上に有効なことを見出した。この構造は金属イオンと添加物イオンを同時に含む触媒前駆体を担体上に含浸させれば構築可能であったが、金属粒子径や添加物の割合を制御するような「活性点構造の設計」という観点からは限界があった。その後、この概念は Pd/CeO₂ 触媒上でのメタンとメタノール生成の活性点構造の解明へと繋がった。

更に 2006 年から始まった学術フロンティア「化学空間の設計と制御」では、全く逆の発想から金属前駆体結晶を鋳型とし、その表面に担体である酸化物壁をソル・ゲル法で調製することで、触媒活性点となる金属微粒子の周りのナノ反応場を設計・制御できるナノ構造体の合成に初めて成功した。前駆体結晶の表面に水酸化物被膜を形成する際に錯体が被膜中に再溶解する現象をうまく利用すれば焼成後出来上がる酸化物壁中には他の手法では調製困難な金属ナノクラスターを均一に分散させることが可能となった。

Pt-TiO₂ ナノチューブの場合、壁中には 1 nm 以下の Pt^{δ+} クラスターが存在し TiO₂ 壁は Ti³⁺ の特異な電子状態をとり、これが CO の水素化反応でメタノールを選択的に合成する活性点となることを明らかにした。この TiO₂ 壁中での特異な金属クラスターの形成は、金属及びその前駆体の性質に著しく依存し Rh アンミン錯体の場合、Ti アルコキシドの加水分解中、錯体の Ti(OH)₄ 壁への溶解は起こらず、Rh 金属の TiO₂ 壁への分散は高温焼成の過程で RhO として進行した。その結果、焼成後カプセル中空内に数 nm の Rh 微粒子が残り、壁中の Rh クラスター量もさほど多くなく、CO-H₂ 反応でのメタノール選択性もさほど高くはなかった。

2.5 水素選択透過膜と水素吸蔵能を持つ金属内包中空

シリカ粒子触媒の調製と反応機構の解明

前節で述べたように、種々 8-10 族金属アンミン錯体を鋳型として、その結晶表面で TEOS を加水分解すると内部空間と壁中に nm オーダーの金属微粒子を内包する SiO₂ ナノチューブ(nt)やナノカプセル(nc)を調製できる。これらのナノ構造体を更に高温で焼成することにより、壁の形成する SiO₂ の網目構造が緻密化し、水素分子のみを透過するマイクロ細孔を形成し、CO の 10 倍以上の水素貯蔵能を持つようになる。

更に我々は、これらの金属-酸化物ナノ構造体の調製を逆ミセル制限反応場内で行わない多量の水素吸蔵能(約 1 wt%)や水素化反応に高活性な触媒能をもつ Ir, Rh, Pt などの金属ナノクラスターを内包した中空シリカ粒子の調製に初めて成功した。Ir-SiO₂(ナノホロー)の場合、IR, XAFS, XPS 等の表面分光法や同位体追跡法を駆使して、吸着の際は SiO⁻Ir⁺ 上で解離水素は SiOH と IrH となり hydride cluster として凝集するが、脱離の際は SiO⁻Ir⁺ となって再分散する特異な水素吸放出機構を解明した。

2.6 窒素酸化物貯蔵還元触媒の開発

自動車のエンジンや工場ボイラーなどからの排ガス中には CO, CO₂, NO_x, SO_x、炭化水素が含まれており、いずれも大気汚染の重要な原因物質となる。このうち、SO_x を減少させるためには、燃料中から硫黄分を除去する必要があり、現在石油精製過程で触媒を用いて水素化脱硫が行われている。一方、NO_x は燃焼反応の際に N₂ と O₂ から生じるので NO_x の生じにくいエンジンやボイラーを開発するか、排ガス処理により対処しなければならない。燃焼装置から発生した NO_x を低減する方法として火力発電所の大規模ボイラー等の排ガスは V₂O₅/TiO₂ 等の酸化物系触媒によるアンモニア選択還元(SCR)法が実用化されている。また自動車排ガスには、炭化水素、CO, NO_x を同時に酸化又は還元する三元触媒が実用化されており、ハニカム状の基板に Pt-Pd-Rh 系の貴金属を担持したアルミナ触媒に Ce などを添加したものが用いられている。しかし三元触媒はディーゼルエンジンなどの酸素過剰雰囲気下では使用できないことや、主成分である Rh の資源的制約から新たな触媒の開発が望まれている。

神奈川大学に赴任した直後、Pd 金属に In や Ga を添加してできる金属間化合物が NO の CO による還元反応に著しい高活性を示し、室温域でも反応の進行することを見出した。触媒は各塩化物水溶液にシリカを含浸担持することにより調製し、733K で 5 時間水素還元を行ったものを触媒とした。種々の処理を施

した Pd-In /SiO₂ 触媒の粉末 X 線回折(XRD)の結果から、733K で還元後の高い NO-CO 反応活性を示す試料は Pd_{0.48}In_{0.52} の金属間化合物に同定される。この試料を 733K で酸化すると金属間化合物は完全に破壊され PdO と In₂O₃ が主に観測されたが、この状態の反応活性は一桁以上低下した。更に 733K で再還元した試料では、回折パターン・触媒活性とも元に戻った。従って Pd_{0.48}In_{0.52} という金属間化合物が NO-CO 反応の促進に重要な役割を果たしていることが結論された。

トヨタ自動車は前述の三元触媒の欠陥を克服する新しい自動車排ガス触媒として窒素酸化物貯蔵還元(NSR)触媒 Pt-Ba/Al₂O₃ を世界に先駆けて開発した。この触媒では排ガス中の窒素酸化物は酸素過剰雰囲気では Pt 上で NO₂ に酸化され、Ba(NO₃)₂ として貯蔵される。燃料過剰の還元雰囲気になると硝酸塩は BaO に戻り、NO_x 貯蔵能が回復する。我々は最近、類似の貯蔵還元能をもつ触媒として K-Titanate (K₂Ti₄O₁₇)担体に白金と硝酸カリウムを担持した新しい触媒系を開発した。この触媒はトヨタ触媒に比べ 3 倍の NO_x 貯蔵能と類似の NO_x 除去能を示した。

3. 学科・全学委員など

神奈川大学に赴任して最初に学科委員として割り当てられたのは「情報処理センター運営委員」であった。1998 年から 2000 年 3 月まで学科人事の関係で学科主任を任された。ちょうど、新工学棟 23 号館の設計・面積割・移転の時期にあたり工学部他学科の理解を得て現在の 23 号館 7・8 階に物質生命化学科としてまとめて頂いた。その後、2000 年 4 月から 7~8 年の間、応用化学専攻の大学院運営委員を務めた。その間、工学研究科から全学の大学院学務委員会に出席したが 2005 年から 3 年間学務委員会委員長を務めた。

私が神奈川大学のファカルティ・デベロップメント (FD) と深く関わるようになったのはこの頃だった。当時

の学長から 2006 年度大学院設置基準の一部改正に伴い義務化された「教育内容改善のための組織的な研修等」について学務委員会で検討するようにとの諮問を受けた。これを機に、本学で FD 活動を全学的な組織とする議論が開始された。2008 年 10 月から要綱に基づく FD 全学委員会がスタートし、2009 年 4 月からは正式な規定も整備された。その後 2 年間、FD 全学委員会委員長を任され、それまで積み残されてきた全学的懸案であった FYS 授業内容や実施方法の改善、学生生活実態調査や授業アンケートの内容の見直しと結果の公開による組織的活用、教育支援センター設立に向けた原案の作成などに取り組んだ。文科系・理工系でもの考え方がずいぶん違うことを実感したのはこのときだった。両者を仲立ちする「触媒」の役目を果たすつもりであったが、あまり性能のよい触媒ではなかったと自戒している。

4. 300 名余りの卒業研究生・大学院生と共に

この間、私の研究室に配属された 250 名余の学部 4 年生と、60 人余の大学院修士・博士課程の学生とともに、世界の第一線で競合出来る触媒研究を目指して頑張ってきた。21 年という年月は長くもあるが、思い返すとアットという間であったような気もする。まだまだ、やり残したことが沢山あるような・・・。

最後に、300 名余りの私の研究室を卒業した学生について述べてみたい。よく言われることであるが、一般に神奈川大学に入学してくる学生は素直で大人しい性格の人が多い。これは一つには神奈川大学の派手でないスクールカラーにも寄るところが大きいと思われる。しかし、4 年の卒業研究に着手して研究することの面白さを知ると、人が変わったように積極的になり、大学院に進学し学会発表なども立派にこなすようになる。ここで述べた、私の 21 年間の研究成果も彼らの努力の賜物である。ここに感謝の意を表したい。



高分子微粒子と 50 年

川口 春馬*

My Life of Research Devoted to Polymeric Micro-Particles

Haruma KAWAGUCHI

1. 起

もう 50 年近く高分子微粒子の研究に関わってきたことになる。その緒は卒業研究であった。『乳化重合系 (図 1) の温度変化』というのが卒論の研究テーマで、乳化重合系の温度の観測によって重合の進み具合をリアルタイムで把握することを目的とする研究だった。⁽¹⁾ 研究を始めてほどなく乳化重合オタクになった。塊状重合や溶液重合など他の一般的な重合にはない多くの面白さを、乳化重合が持ち合わせているからである。例えば、一般の重合では重合度と重合速度が反比例する関係にあるのに対して、乳化重合系では高重合度のポリマーを高速で得ることができる。乳化重合は水系での重合なので反応熱の

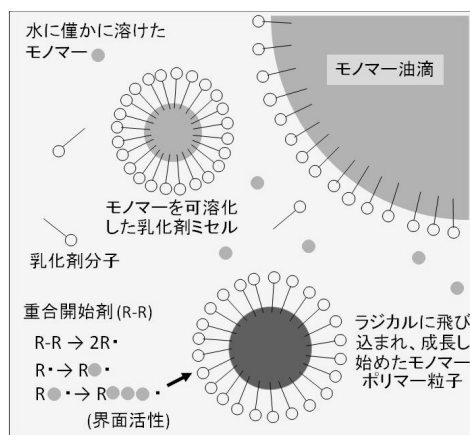


図1 乳化重合系

乳化重合は、水に難溶性のモノマーの乳化液(O/W)に、水溶性の開始剤 R-R を加えることでスタートする。開始剤はラジカルに分解し、水に僅かに溶けているモノマーと反応し、界面活性をもったラジカルに育つ。これがミセルに取り込まれ内部のモノマーを消費して連鎖重合を進める。モノマーは油滴から補給され、粒子が成長し、最終的にサブミクロンの高分子微粒子が得られる。

*特任教授 化学教室
Professor, Dept. of Chemistryg

処理や VOC に起因する諸問題に悩まされたいですむ。また、乳化重合からは高分子が微粒子分散液として得られるので反応後の生成物の取り扱いや後処理が容易である、等々。そんな乳化重合において何よりも興味深かったのは、重合開始剤ラジカルが生じる場(すなわち重合が始まる場)と、モノマーが存在する場(すなわち重合が進む場)とが異なるというミステリアスな舞台の設定であった。

これを解き明かした Harkins の論文(1947), Smith & Ewart の論文(1948)を読んで、不均一系重合に傾倒した。

2. 承

(故) 大塚保治教授指導のもと、博士論文の課題は、『乳化剤が開始剤の一部分として働く乳化重合』であった。具体的には、ノニオン性乳化剤のエチレンオキシド鎖とセリウムイオンとが形成するレドックス系を使った低温重合の機構と速度論について研究した。ここでの乳

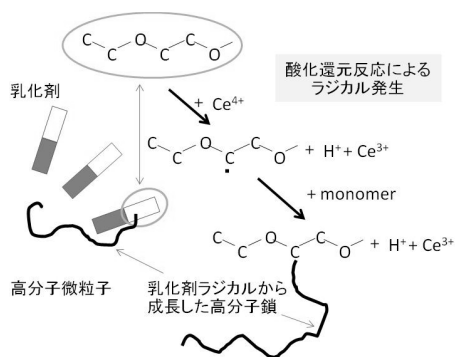


図2 ノニオン性乳化剤とCe⁴⁺のレドックス反応を用いる乳化重合ミセルやモノマーポリマー粒子表面の乳化剤が、Ce⁴⁺による酸化反応でエチレンオキシド鎖上にラジカルを生成し、そこからグラフト重合を開始する。

化剤は、乳化剤と開始剤の2役を演じており、後にこの分野で活躍する、いわゆる *inisurf* (*initiator*+*surfactant*) の走りと言えるものかもしれない。(2)

その後、ソープフリー乳化重合、疎水性モノマー/親水性モノマーのソープフリー乳化共重合に手を染めた。後者において親水性モノマーユニットは生成する高分子微粒子表面層に局在して粒子の安定化に寄与するばかりでなく、粒子の機能発現にも貢献できることを学んだ。典型的な疎水性モノマーであるスチレンと親水性モノマーであるアクリルアミドを組み合わせてソープフリー乳化重合を行い、疎水性コア/親水性シェルから成るコアシェル粒子を得て、シェルが示す表面特性、化学的性質や界面電気化学的特徴について研究した。(3) この間に、U. Mass. Amherst, すなわちマサチューセッツ州立大学(アマースト校)に13カ月在籍し、それまでと全く異なる環境で研究生生活を送った。そこでの指導教授は高分子研究センター Professor O. Vogl. テーマは乳化重合から離れて Head-to-Head polymer (H-H ポリマー)の合成とキャラクター化であった。H-H ポリマーは $(-CH_2-CHX-CHX-CH_2-)$ の繰り返し単位を持つポリマーで、その合成に正面から取り組んだら一朝一夕では片付かない。私が伝授された方法は、ブタジエン $(-CH_2-CH=CH-CH_2-)$ にハロゲンガス(Cl_2 や Br_2)を吹き込んでH-Hポリ塩化ビニルやH-Hポリ臭化ビニルを得るというトリッキーなもので、H-H構造が98%超というものができた。(4) そういう研究の合間に、帰国したら何をしようか考えていた。高分子微粒子の合成にとどまることに飽き足りない思いは募っていて、作った微粒子の機能を生かす研究に重心を移す意志を持って帰国した。

3. 転

機能性微粒子としてまず着目したのは、前述の親水性シェル相を持つ粒子。親水性表面は生体適合性がよいことから、それら粒子のバイオ分野への応用を手掛けた。微粒子の細胞との相互作用、タンパク質との相互作用、相互作用への微粒子表面化学構造の影響、などの研究を展開した。バイオ分野の研究拡張のため、京都大学筏義人先生にご紹介いただいて、研究室に藤本啓二博士を迎えた。

これ以降の研究室の路線は、大きく2つに分類される。一つはマイクロゲル、他の一つは複合粒子である。まず、マイクロゲルから述べる。われわれが取り上げたのは、マイクロゲルのうちのマイクロイドゲル、すなわち、水を抱え込むソフトマター。その作製は沈殿重合によった。

モノマー可溶/ポリマー不溶の溶媒中で重合を行うと、重合の進行に伴ってポリマーが沈殿する。粗大な沈殿物が生成することが多いが、モノマー/溶剤/開始剤の組み合わせによっては単分散高分子微粒子を生成することが可能である。これが、微粒子生成のための沈殿重合であり、Pelton は N-イソプロピルアクリルアミド (N-isopropylacrylamide, NIPAM) の水系沈殿重合で単分散ポリNIPAM (PNIPAM) の合成を実現したが、われわれは、アルコール中での acrylamide と methacrylic acid の沈殿重合でサイズ分布の狭いポリマー粒子を得た。得られたマイクロゲルを改質すると両性マイクロゲルが得られた。この粒子の諸特性の pH 依存性は、ある糖タンパク粒子と類似していた。(5) そのことに関心を持たれ、シアトルに設立された DDS 関連ベンチャー会社のボードメンバーに招聘された。このボードには、ワシントン大学の Professor A. Hoffman, MIT の Professor T. Tanaka, Mayo Clinic の Professor J. Fernandez らが同席し、エキサイティングな時間を味わえた。しかし僅か3年で、大手企業によるベンチャー会社の買収により、その楽しい物語は終わった。

マイクロゲルはソフトマターであり、そのソフトネスの起源は可変的な含水性にあり、様々な分野の研究者の関心を呼んだ。とりわけ注目されたマイクロゲルは温度応答性ポリマーマイクロゲルで、中でも先に述べた PNIPAM ミクロゲルを取り上げた研究は 1990 年代は年を追うごとに加速的に増大した。我々は、ポリ NIPAM をシェル層、あるいはヘア層とする粒子を取り上げ、温度応答性が生み出す機能を追求した。PNIPAM ミクロゲルは 32°C 付近に体積転移温度を持ち、それ以下の温度では高度に膨潤

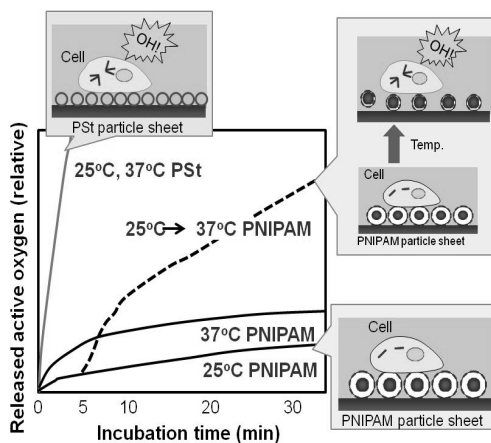


図3 ポリマー粒子フィルム上に乗せられた細胞が受ける刺激の強度

— ポリスチレン粒子膜上の細胞 — PNIPAMゲル粒子膜上の細胞
 --- PNIPAMゲル粒子膜上で5分間インキュベーション後 25°C→35°Cに温度を変えられたPNIPAM上の細胞

し、それ以上では収縮した。変化は体積にとどまらず、見かけのポテンシャル、ゲル粒子の親疎水性も相転移温度付近で大きく変動した。⁽⁶⁾ この特徴を利用して、ゲル粒子を使うと、温度によってタンパク質の吸脱着を制御できた。⁽⁷⁾ また、ポリNIPAM粒子を敷き詰めたシートの上に播種された細胞はほとんど刺激を受けないこと、その系の温度を25°Cから37°Cに変えると細胞はひどく刺激されることなどの知見を得ることができた。⁽⁸⁾ (図3, なお、ポリスチレン粒子を敷き詰めたシート上では、疎水性表面が苦手な細胞は激しく活性化された。)

また、マイクロハイドロゲルには自己集積性があることが確認された。マイクロゲル分散液の一滴を基板上に落として乾燥すると、自己集積により粒子が一定の隙間をあけて⁽⁹⁾ 2次元規則配列構造を形成し(図4), 構造色が観測された。⁽¹⁰⁾

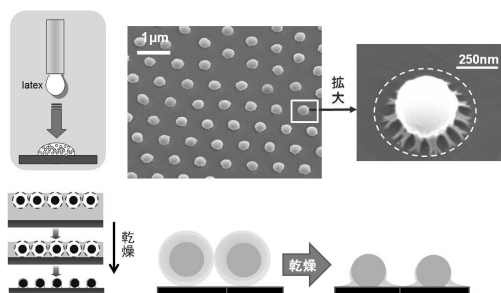


図4 PNIPAMマイクロゲル二次元配列構造
左) 分散液滴下→乾燥プロセス
右上) 二次元配列を示すSEM写真とその拡大、
右下) 粒子間に隙間があく理由

複合粒子の中では、まず、合成高分子と生体分子との複合により形成されるアフィニティラテックスに注目した。アフィニティラテックスは、生体系で特異的にアフィニティを示すカップルの一方を粒子に固定し、その粒子分散液を使って、生体分子の混合物の中から、相補的な成分だけを選択的に釣り上げる機能を持つものを指す。抗体を固定し、抗原の検出に使う、いわゆるラテックス診断薬がその草分けと言ってもいい。アフィニティラテックスに使われる微粒子に必要な不可欠な特性は、非特異吸着をおこさない事である。東工大半田宏教授との共同研究で、そのための最適な粒子として、スチレン-グリジメタクリレート共重合体粒子を設計した。その粒子に、特定の塩基配列のDNAやタンパク質、薬剤を固定し、相補的な成分を分離したり回収したりする用途に供した。

^(11,12) アフィニティラテックスについて得られた特許に基づき出来上がったベンチャー会社は、形こそ変わった

が今でも存立している。

複合粒子については、無機ナノ粒子含有マイクロゲルの研究を2000年過ぎから始め、今も継続中である。現在信州大学准教授の鈴木大介博士が中心となって、①マイクロゲルへの金属イオンの導入、②金属イオンのその場還元によるナノ粒子への変換、というプロセスでいくつかの機能性複合微粒子を得た。そのうちの一つ、金ナノ粒子含有PNIPAMマイクロゲルは、温度上昇により分散液の色が変化するという現象を示した。これは、転移温度を超えて、マイクロゲルが収縮し、ゲル内の金ナノ粒子の分布が変化して、表面プラズモン吸収の波長が変化したために起こったことによる。⁽¹³⁾

4. 結

学術フロンティア事業では『分子・超分子・超構造体理工学』という漢字だけの名称のプロジェクトをディレクターとして、また、21世紀COEプログラムでは、『ライフコンジュゲートケミストリー』というカタカナばかりの名称のプロジェクトを拠点リーダーとして微力ながら束ねつつ、自らは上述のテーマに肅々と携わってきた。2006年からの3年間は慶應一資生堂共同研究プロジェクト『生体表面と材料との界面相互作用およびその応用』を統括させていただき、今栄東洋子先生の強大なご助力のもと、生体表面に適用できそうな材料の研究開発とそこで見られる現象の解明に従事した。四件のテーマの1件『分子インプリント高分子微粒子の創製とその機能』を紹介する。⁽¹²⁾

分子インプリントは、分子の形態を物質に刻印(インプリント)することを意味し、その分子の選択的捕集や分離のツールを作り出すことに利用される。従来の分子インプリントは硬い樹脂の中に分子の形を刻み込むもので、効率の改善が課題であった。われわれの研究では、比表面積が大きなソフトな微粒子の表面をインプリントの場として用いることを特徴として、図5に示す手順で目的物を得た。

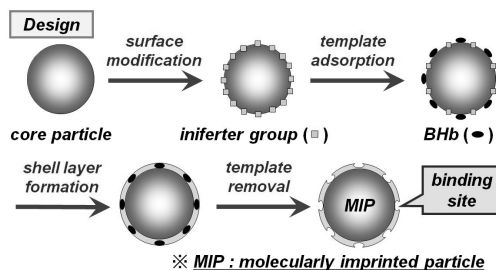


図5 微粒子シェル層を利用した分子インプリンティング

図5の中で, iniferter (○) はリビング重合の開始のための分子で, ここを開始点としてアクリルアミドのリビンググラフト重合をおこなって, 厚さがターゲット分子 (ここではヘモグロビン分子) のサイズにほぼ等しいジェル層を作った. 非特異吸着を抑えきれなかったが, インプリントした場合は明確にターゲット分子選択性を示した.

産学の密な連携の楽しさと難しさを味わった貴重な3年間を終えた後, 神奈川大学化学教室に迎えていただいた. 小じんまりではありながら研究室を持つことも認められ, 研究を続けることができた. 亀山敦教授の研究室学生諸君の協力もいただきながら手がけたテーマは、『分子アセンブリによる新奇マイクロゲルの合成』『無機ナノ粒子含有マイクロゲルの合成と機能』『刺激応答性マイクロゲルを用いたピッカリングエマルションの生成とその特性』『新たな成分を共存させた乳化重合の反応と生成物に関する特徴』などである. 図6は『無機ナノ粒子含有マイクロゲルの合成と機能』中で得られた, 銀ナノ粒子含有カルボキシメチルセルロースマイクロゲルの超薄切片写真である.⁽¹⁵⁾ 円形の中に点在する数多くの点が銀ナノ粒子である. このマイクロゲルの構造を解析し, 還元反応触媒としての機能評価を進めている.

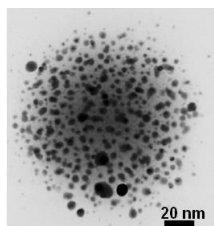


図6 銀ナノ粒子含有カルボキシメチルセルロースマイクロゲルの超薄切片TEM写真

5. 筆を置く前に

高分子微粒子の本格的研究の黎明期は, 1940年代といえる. 終戦の後, 乳化重合法の深化と拡張, 機器分析の発達, ナノレベル・メゾレベルの科学の進化, 境界領域研究の発展などの後押しがあつて, 20世紀後半は微粒子研究花盛りの時代であつた. 表1にそれを示す. その時代に当該分野の研究者でいられたことを幸せに思う.

概述した約50年の研究の途上で出会いご支援いただいた研究者の皆様, いつも小職の研究室を支え盛り上げて下さった院生・学部生諸君, に衷心よりお礼を申し上げます.

表1 高分子微粒子の科学・工学における注目事項

1950	Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek 1945	DLVO理論
	Harkins 1947	乳化重合の機構
	Smith & Evert 1948	乳化重合の速度論
1970	Singer 1956	ラテックス診断薬
	Vanderhoff	スペースシャトルでのシード重合
	Ugelstad	二段階膨潤法 ソープフリー乳化重合
1990	Rembaum 1967	アフィニティ粒子
	Hachisu 1973	コロイド結晶
	Homola 1977	両性ラテックス 異形粒子
2100	Pelton 1986	PNIPAMマイクロゲル 刺激応答マイクロゲル粒子
	Landfester	ミニエマルション重合 有期無機複合粒子
	Asher	コロイド結晶センサー
2100		微粒子系へのリビングラジカル重合の利用

レファレンス

- (1) 藤井・大塚・川口 高分子化学 26, 163 (1969)
- (2) 大塚・川口・金谷 高分子論文集 31, 87 (1974) (3) Y. Ohtsuka, H. Kawaguchi, Y. Sugi, J. Appl. Polym. Sci. 26, 1637 (1981)
- (4) H. Kawaguchi, Y. Sumida, J. Muggee, O. Vogl, Polymer, 23, 1805 (1982)
- (5) M. Kashiwabara, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, Colloid Polym. Sci., 273, 339 (1995)
- (6) K. Fujimoto, Y. Nakajima, H. Kawaguchi, Polym. Intl., 30, 237 (1993)
- (7) H. Kawaguchi, K. Fujimoto, Y. Mizuhara, Colloid Polym. Sci., 270, 53 (1992)
- (8) M. Miyaki, K. Fujimoto, H. Kawaguchi, Colloids Surfaces A, 153, 603 (1999)
- (9) S. Tsuji, H. Kawaguchi, Macromolecules, 39(13) 4338 82006)
- (10) S. Tsuji, H. Kawaguchi, Langmuir, 21, 2434 (2005)
- (11) H. Kawaguchi, A. Asai, Y. Ohtsuka, H. Watanabe, T. Wada, H. Handa, Nucleic Acids Res., 17, 6229-6240 (1989)
- (12) N. Shimizu, M. Hatakeyama, H. Kawaguchi, H. Watanabe, H. Handa, et al. Nature Biotech., 18, 877 (2000)
- (13) D. Suzuki, H. Kawaguchi, Langmuir, 22, 3818 (2006)
- (14) H. Ugajin, T. Oka, N. Ueno, T. Abe, H. Kawaguchi, Colloid Polym. Sci., 291, 109 (2013)
- (15) Y. Sano, not published yet.

2012年度（平成24年度）工学研究所年次報告

1. 人事

1) 運営委員

所 長	新中 新二 教 授
機械工学科	工藤 邦男 教 授
電気電子情報工学科	山口 栄雄 教 授
物質生命化学科	佐藤 憲一 教 授
情報システム創成学科	奥野 祥二 助 教
経営工学科	中島 健一 教 授
建築学科	安田 洋介 准教授
数学教室	山崎 教昭 教 授

2) 研究所客員教授

西 和夫 (2012.4~2013.3)	李 杰 (2012.10~2013.9)
大熊 武司 (2012.4~2013.3)	堀野 定雄 (2012.4~2013.3)
佐藤 祐一 (2012.4~2013.3)	大澤 康彦 (2012.10~2013.9)
小嶋 英一 (2012.4~2013.3)	秦野 正治 (2012.10~2013.9)
杉原 淳 (2012.4~2013.3)	阿部 英樹 (2012.10~2013.9)
許 瑞邦 (2012.10~2013.9)	伊東 圭昌 (2012.4~2013.3)
武田 重喜 (2012.10~2013.9)	山田 保治 (2012.4~2013.3)

3) 研究所客員研究員

大和 裕幸 (2008.10~2013.3)	川上 博司 (2011.4~2013.3)
久保 登 (2008.10~2013.3)	司 宏俊 (2011.10~2013.9)
龍 重法 (2008.10~2013.3)	Li ZhiGang (2012.4~2013.3)
石倉 理有 (2008.10~2013.3)	持田 由幸 (2012.4~2014.3)
石川 博敏 (2008.10~2013.3)	金 徳印 (2012.10~2014.9)
蘆 朝輝 (2009.10~2013.9)	金子 信悟 (2012.10~2013.9)
周 建東 (2009.10~2013.9)	

4) 研究所特別研究員

北島 創 (2008.10~2013.3)	竹内 誠 (2012.4~2014.3)
-----------------------	----------------------

5) 研究所職員

教務技術職員 萩原 健司	技術員 八高 優勝
--------------	-----------

2. 予 算

平成 24 年度の予算・決算額を表-1 に示す。

表-1 (単位：千円)

業 務 項 目	予 算 額	決 算 額
研究所運営費	2,537	2,533
大型共同設備管理運営	4,000	3,960
工学研究所共同研究*	14,000	14,049
(特) テクノフェスタ	2,877	2,364
(特) 若者と語る	223	0
(特) テクノサークル	1,500	916
合 計	25,137	23,828

*工学研究所共同研究内訳

共同研究代表者	予算額 (千円)
中山 教授	3,000
中島 教授	2,100
引地 教授	2,100
松本 准教授	3,000
松田 准教授	3,800
計	14,000

3. 共同研究／プロジェクト研究

平成 24 年度の工学研究所共同研究／プロジェクト研究を表-2 に示す

表-2

共同研究

磁性体材料と超伝導体材料を使った量子効果デバイスの試作	中山 明芳／電気電子情報工学
持続可能社会実現のためのリーン生産・物流システムに関する研究	中島 健一／経営工学
環境調和型物質変換および新エネルギープロセス創出の基盤となるナノ構造触媒の開発	引地 史郎／物質生命化学
安全・安価な新型空気電池開発のための要素技術の検討	松本 太／物質生命化学
カーボンナチューブ内部のナノ空洞を利用した水分子配向制御による極微小誘電体の創製とその物性解明	松田 和之／物理

プロジェクト研究

A	高周波回路の解析・設計理論の整備と対応ソフト開発 —固有モードに基づく厳密な等価回路を適用して—	穴田 哲夫／電気電子情報工学
C	大気環境化学研究所	井川 学／物質生命化学
C	高安心・超安全交通研究所 (KU-WIPF)	松浦 春樹／経営工学
C	防災まちづくり支援研究センター	荏本 孝久／建築
C	地元住民と協力して実施する町づくり研究所の創設と運営	内田 青蔵／建築
A	構造物の耐震安全性及び耐久性の評価方法に関する研究	趙 衍剛／建築
A	高性能熱電発電材料の開発	山村 博／物質生命化学
A	新たな低炭素エネルギー社会に対応した新型電池の開発	松本 太／物質生命化学
A	実用スターリングエンジンの開発とその応用	原村 嘉彦／機械工学
A	三次元周波数分析を用いた振動モデル化技術の構築	山崎 徹／機械工学
A	多分岐ポリマー系ナノハイブリッド材料の開発と応用	横澤 勉／物質生命化学

4. 講演会

「暮らしの中のサイエンス」連続講演会

テーマ：『ヒト・モノ・カネのマネジメント』

—経営工学で問題解決—

場 所：神奈川大学みなとみらいエクステンションセンター

オーガナイザー：中島 健一（神奈川大学工学部教授）

●第1回 2012年9月29日（土）13:30～16:50

1 現象を見える化しようー問題解決はじめの一步

神奈川大学工学部教授 中島 健一 先生

2 儲ける仕組みを考えようーお金の知識はじめの一步

高度職業能力開発促進センター 秋山 隆 先生

●第2回 2012年10月20日（土）13:30～16:50

1 知識が生まれる組織（家庭）ー会議の進め方ははじめの一步

㈱KANJIE ASSOCIATES 代表 田中 浩司 先生

2 組織の効率アップ！ーことばの知識はじめの一步

㈱コニカミノルタテクノロジーセンターイノベーションセンター長

原賀 秀昭 先生

5. 神大テクノフェスタ2012ー暮らしと環境の未来ー

日時：2012年12月14日（金）12:00～17:30

場所：神奈川大学横浜キャンパス2号館演習室・1号館804室

実施内容

1) 講演会（1号館308室）

工学系講演『電気・機械・建築学からみた音響と環境の関わり』3件

特別講演

『電池技術と次世代電動車両』

日産自動車㈱総合研究所 先端材料研究所

主管研究員 秦野 正治 氏（神奈川大学工学研究所 客員教授）

2) 研究ポスター発表（2号館演習室）

大学院生によるポスター発表・作品展示 67件

学部生によるポスター発表 29件

テクノサークルによるポスター発表・作品展示 5件 総計 101件

3) 実演展示 3件（日産リーフ、バーチャル地球史博物館映像、宇宙エレベータ）

4) 企業展示 30社、1同窓会（2号館演習室）

5) 研究相談窓口（2号館演習室）

6) 技術・情報交換会（10号館3階学生ラウンジ 18:00～19:30）

6. 大型装置使用実績

平成24年度の大型装置使用実績を表-3に示す。

表-3 (時間)

研究室名	TEM	SEM	XRD	TF-XRD	XPS	ICP	CCD	NCSM
機械工学科	0	0	142	0	0	0	0	40
工藤研究室			118					
竹村研究室		104.5	24					
中尾研究室								40
電気電子情報工学科	0	238.5	31	0	0	0	0	0
中山研究室								
平手研究室		213	22					
山口研究室		25.5	9					
物質生命化学科	360.5	493.5	830	55	147.5	1305	1513	0
井川研究室		10.5				563		
池原研究室	23		190					
岡本研究室			16					
小野研究室						217		
金研究室	52.5	165.5	189		5		50	
小出研究室		12					735	
内藤研究室	89	49.5			63		38	
引地研究室						56	690	
松本研究室	196	211	157		73.5	437.5		
山村研究室		45	278	55	6	31.5		
化学教室	12	23.5	0	0	0	0	0	0
亀山研究室		8.5						
川口研究室	12	15						
理学部	0	0	0	0	268	0	24	0
川本研究室					24.5		24	
野宮研究室					5.5			
山口研究室					238			
三相乳化プロジェクト	63	24	64	6.5	18	0	0	0
合計時間	435.5	779.5	1067	61.5	433.5	1305	1537	40
機械工学科(%)	0.0	0.0	13.3	0.0	0.0	0.0	0.0	100
電気電子情報工学科(%)	0.0	30.6	2.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0
物質生命化学科(%)	82.8	63.3	77.8	89.4	34.0	100.0	98.4	0
共通教室(%)	2.8	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
理学部(%)	0.0	0.0	0.0	0.0	61.8	0.0	1.6	0
三相乳化(%)	14.5	3.1	6.0	10.6	4.2	0.0	0.0	0

神奈川大学工学研究所所報執筆規程

1978年（昭和53年）2月5日

改訂1988年（昭和63年）4月13日

改訂1990年（平成2年）7月18日

改訂1991年（平成3年）5月29日

改訂1994年（平成6年）1月26日

改訂2005年（平成17年）1月27日

1. 投稿資格

投稿筆頭者は原則として神奈川大学工学部属教職員とする。ただし原稿を編集委員会が依頼する場合はこの限りではない。また連名者については制限しない。

2. 記事の種類

巻頭言

論説 学問・技術・本研究所の事業・動向などに関する論説、意見。

総合論文 専門の学協会などに発表された研究論文を骨子として、著者の一連の研究をまとめ、これにその分野における地位を明らかにするような解説を若干つけたもの。

共同研究報告 発足時点では〔共同研究の紹介〕、中間時点では〔共同研究の現況〕、研究終了または一段落の時点では〔共同研究の成果要約〕として、その現状が報告される。

総説 総合論文と略同一性格の記事であるが、解説的色彩の強いもの。

トピックス その時々のトピックスについての展望あるいは解説。

随想 研究・開発などの思い出、意見、感想、経験談など。

国際交流研究 学外（国内、国外）における研究・講義・出張に関する経験談など。

特集 その号の特集として特別記事を設けることがある。

3. 用語

用語は和文とする。ただし総合論文に限り欧文でもよい。また〔英文目次〕作成のため、原稿には〔英文題目〕のほか〔著者氏名〕および〔職名、所属〕の英語名をつける。

4. 提出期日

その年度により定める。

5. 頁数

以下の頁数はすべて〔刷り上り〕のものを示す。

総合論文 原則として20頁以内。和文の場合は〔欧文内容概要（1頁以内）〕、欧文のときは〔和文内容概要（1頁以内）〕をつけることができる。

論説・随想 原則として4頁以内。

総説・トピックス・その他の記事 原則として8頁以内。

6. 原稿の書き方

原稿の書き方は、この〔規程〕ならびに〔神奈川大学 工学研究所 所報 執筆要領〕による。

7. 原稿の責任と権利

掲載された論文などの内容についての責任は著者が負うものとする。またその著作権・編集出版権は〔神奈川大学 工学研究所〕に属する。

8. 採否

原稿の採否および分類は〔神奈川大学 工学研究所 編集委員会〕において行う。

9. 原稿の提出先

原稿の提出先は〔神奈川大学 工学研究所 事務室〕とする。そこで受領した日を原稿受付日とする。

10. その他

- (1) 原稿の枚数が規定限度を超過する場合は委員会の承認を要するが、状況により超過分の実費を徴することがある。
- (2) 図が印刷に不適当な場合は、専門家に依頼して書き直すことがある。この場合の経費は著者負担とする。

工学研究所所報執筆要領

工学 太郎* 研究所 花子**

Making Reports of Research Institute for Engineering

Taro KOUGAKU* Hanako KENKYUJO**

1. 緒言

□この工学研究所執筆要領は、このファイル自身が所報原稿のテンプレートになっているので、著者が別にタイプしてある原稿をこの様式内にペーストすれば、以下に記載する体裁の原稿が作成される。

□テンプレートファイルは工学研究所事務室から著者あてにメールにより送付する。

□原稿は、テンプレート（A4版）に従って執筆し、提出の際は、印刷した原稿（ハードコピー）とそのデジタルデータ（ファイル）を提出する。ファイルはMS Word（Windows またはMac）またはTeXとする。

□原稿記載の順序は、標題、本文、文献、付録、である。

2. 本文及び原稿の体裁全般

□A4版用紙を用い、本文レイアウト（1ページあたりの文字数）は、25字×45行×2段=2250字とする。ただしタイトルのみは1段組である。

□MS Wordの“ページの設定”の“文字数と行数”のタブ中の設定はフォントサイズ8、段数2で文字数26、行数45とし、“余白”のタブ中の設定は上45下40左34右34としてある。

□和文文字はMS明朝、英文文字はTimes New Romanとする。ただし、記号などにSymbolを用いることが出来る。

□本文、図、表及び式は原則として左右の段にまたがらないように書く。

□小数点は〔.〕を用い、カンマ〔,〕を用いない。

□句読点は〔,〕〔.〕とし、〔,〕〔.〕を用いない。

□脚注はなるべく避ける。

3. 記号及び単位の書き方

□諸記号の字体は次のとおりとする。

(種別)	(字体)	(例)
数学的演算記号	立 体	sin, sinh
単位記号	立 体	cm, kg, MΩ
ベクトル量	斜体ゴシック	速度 V , 力 F
量記号	斜 体	周波数 f , 長さ l
化学記号	立 体	H ₂ O, BaTiO ₂

□文字の大きさは表1に示すとおりとする。

4. 図、写真及び表の作成

□図、写真及び表が単段（片側）に収まらない場合は2段（両側）にまたがって書くことができる。

□図、写真及び表の横に空白ができて、その空白部には本文を記入しない。

□図、写真、表と本文及び図表相互の間は1行余白をとる。

□図、写真、表の見出しは本文と同一言語とする。図及び写真の見出しはその下に、表の見出しは上を書く。

□図、表中の記号類は、小さすぎて判別不能にならないようにする。また、複雑な記号類は、大きめに描くようにする。

□写真は本文に貼るだけでなく、写真のファイルを添付する。

5. 数式

□数式エディタを用いて記載する。

□式は単列に書くように整形する。

□字体はTimes New Romanを使う。ただし、Symbolは使用できる。

□数式は原則として文章の行の中に入れない。やむを得ず挿入する場合には、1行高さを守る。

*教授 機械工学科

Professor, Dept. of Mechanical Engineering

**助手 建築学科

Research associate, Dept. of Architecture

例1 [分数式の例]

…これは $(a+b)/(c+d)$ の形を取る。

例2 [指数式の例]

…電流は $i = I \exp(-t/x)$ の形となる。

□文中でなく、式を別行にする場合には、次のように書いても良い。その結果、[上例の式]は次の形を取る。

例1 [分数式の例]

…その結果、これは次式の形を取る。

$$\frac{a+b}{c+d} \quad (1)$$

例2 [指数式の例]

…その結果、電流は次式の形となる。

$$i = Ie^{-t/x} \quad (2)$$

6. 文献記載方法

□文中の文献引用は、引用箇所文献番号を上付きカッコでつける。

□参考文献 (References) は番号に () を付して本文末に列記する。

引用文献は原則として以下の A, B のように記載する。

(A) 雑誌の場合

(No.) 著者名, “標題”, 雑誌名, 巻一號 (発行年・月), p.ページ.
例

(x) 赤坂憲夫, 青山幸夫, 宮下俊夫, “広帯域増幅器の特性”, 電子通信学会誌, 52-192 (1977-8), p.1125.

(x) E. W. Euler and R. F. Stoessel, “……”, Mech. Engng., 90-3 (1968-3), p.42.

(B) 単行本の場合

(No.) 著者名, “書名”, 発行所名, (発行年), p.ページ.

例

(x) 田部浩三, 竹下 誠, “塩酸触媒”, 産業図書, (1976), p.1225.

7. 原稿作成上のヒント

□このテンプレートは Windows MS Word 97 で作成してある。著者が別に書いた原稿をコピーペーストすれば、自動的に割付が決定する。

□Word からコピーペーストする際、書式情報無しテキストのみをペーストするには、コピーした後にメニューの“編集”から“形式を選択して貼り付け…”を選択し、“テキスト”を選ぶ。

□第1ページ標題部分は1段組である。この部分では、項目ごとにコピーペーストが必要である。

□本文は著者原稿から図、表、脚注を除いてコピーし、テンプレートにペーストする。その後で、図等のスペー

スを作ってテキストボックスを挿入し、その中に図などをペースト、あるいはファイルからの挿入をする。

□第1ページの脚注 (著者所属など) には、直接入力しても、コピーした内容をペーストしても良い。ただし、MS Word の制限により、脚注の機能を先頭の“1. 緒言”の後ろに見えないように白文字で“*”をつけてある。ここを削除すると脚注も消えてしまうので注意が必要である。(標題下の著者名に脚注の機能をつけるべきだが、その場合は脚注が両段にまたがってしまうため、この形式を採用した)

□このテンプレートについて不明な点がある場合は、工学研究所 事務局に問い合わせる。

8. 結言

□校正は著者に依頼するので、校正刷りが到着後、速やかに校正を済ませて、工学研究所 事務室まで返送する。校正は、内容が著者提出のハードコピーと一致することを確かめるものであって、変更を加えることはできない。

□著者の責任による修正が生じた場合には、その修正に必要な実費を徴収する。

表1 文字及びサイズ

題目	MS 明朝	14 点
著者名	MS 明朝	10 点
欧文題目	Times New Roman	12 点
欧文著者名	Times New Roman	9 点
本文	MS 明朝	8 点
本文の各節・小項目	MS ゴシック	8 点
図・表の見出し	MS ゴシック	7 点
参考文献・脚注	MS 明朝	7 点

参考文献

(1) 工学太郎, 研究所花子, “執筆要領”, 工学研究所報, 27号 (2004-11), p.126.

(雑誌の場合)

(2) 工学太郎, 研究所花子, “工学研究所報 27号” 工学研究所,

(2004), p.126.

(単行本の場合)

付録

[参 考] 研究所所報の配布

刷上がった所報は以下の各者に1部宛贈呈する.

- (1) 本学理事および工学部所属教職員.
- (2) 理, 工学部を有する国内の大学またはそれに準ずる学校.
- (3) 官公庁の研究機関.
- (4) 主要の学協会.
- (5) 民間の主要研究機関.
- (6) その他委員会が認めたもの.

[資 料] 英文用語一覧

Research Institute for Engineering	工学研究所
Science Reports of Research Institute for Engineering	工学研究所所報
Faculty of Engineering	工学部
Department (Dept.) of	学 科
Mechanical Engineering	機械工学
Electrical and Electronic Information Engineering	電気電子情報工学
Material and Life Chemistry	物質生命化学

Information Systems Creation	情報システム創成
Industrial Engineering and Management	経営工学
Architecture	建築学
Mathematics	数 学
Physics	物理学
Chemistry	化 学
Biology	生物学
Professor	教 授
Professor Emeritus	名誉教授
Associate Professor	准教授
Assistant Professor	助 教
Research Associate	助 手
Technical Assistant	技術員
Graduate (M.C.)	大学院 (博士前期課程)
Graduate (D.C.)	大学院 (博士後期課程)
Research Student	研究生
Dean	学部長
Chairman of Dept. of ...	学科主任
Abstract	概 要

注: 工学部, 准教授, 助手, 技術員, 研究生などについては種々の呼称があるが, 上記のように統一する.

編集後記

編集委員ならびに工学研究所事務職員のご協力のもと、工学研究所所報第36号が刊行となりました。お忙しいところ、進んで原稿をお寄せ下さいました先生方に厚くお礼申し上げます。

所報の編集にあたっては、所報を通して工学研究所の年間活動および所員の研究分野の紹介と研究のポテンシャルの高さを知って戴けるよう配慮しました。新任の教員には、これまでやってこられた専門分野の研究を存分にアピールして頂けるように、総説を執筆頂きました。また、本年度をもって退職される教員には大鑑を短く纏めた随想を執筆頂きました。さらに、工学研究所共同研究の成果報告に加えて工学研究所の年間活動が一目で分かる年次報告等を記載してあります。産官学と連携して研究活動を行っている先生方の活動や研究成果も可能な範囲で工学研究所所報に公表していく必要があります。これにより、産官と工学研究所とのより緊密な関係が確立されます。工学研究所との緊密な関係の中で産官学協同研究がさらに発展することを期待しています。

なお、所報をホームページにも掲載しましたので、より多くの方々にお読み頂けるものと思います。発刊にあたりご協力頂きました方々に改めて敬意を表するとともに、ご協力に感謝申し上げます。

物質生命化学科 佐藤 憲一

工学研究所 所報 (No. 36)

工学研究所 所長 新中 新二

工学研究所 所報 編集委員会

委員長 佐藤 憲一 (物質生命化学科)
委員 伊東 弘行 (機械工学科)
山口 栄雄 (電気電子情報工学科)
奥野 祥二 (情報システム創成学科)
中島 健一 (経営工学科)
趙 衍剛 (建築学科)
山崎 教昭 (数学教室)

SCIENCE REPORTS (No. 36)

of

Research Institute for Engineering (KANAGAWA University)

Director of the Institute Shinji SHINNAKA

Chief Editor Kenichi SATO (Dept. of Material and Life Chemistry)
Editor Hiroyuki ITO (Dept. of Mechanical Engineering)
Shigeo YAMAGUCHI (Dept. of Electrical, Electronics and
Information Engineering)
Shouji OKUNO (Dept. of Information Systems Creation)
Kenichi NAKASHIMA (Dept. of Industrial Engineering and Management)
Yan-Gang ZHAOO (Dept. of Architectonics)
Noriaki YAMAZAKI (Dept. of Mathematics)

神奈川大学工学研究所所報第36号

2013年11月26日 印刷

2013年11月29日 発行

編集兼発行者 神奈川大学工学研究所
〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1

印刷所 共立速記印刷株式会社
東京都千代田区飯田橋 3-11-24

RESEARCH INSTITUTE FOR ENGINEERING
KANAGAWA UNIVERSITY

3-27 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama, 221-8686, Japan